

Universidad Nacional de Ingeniería

FACULTAD DE MINERIA

**Contribución al Estudio de las Escorias
de la Metalurgia del Cobre**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE:
INGENIERO DE MINAS EN LA ESPECIALIDAD DE METALURGIA**

FRANCISCO M. FARFAN BERMUDEZ

PROMOCION 1961

LIMA - PERU

1964

I N D I C E

I TRODUCCIÓN.- Tratamiento de minerales sulfurados de cobre y zinc en Lubunbashi(Congo).

1- Flotación

2- Tostado Aglomerante

3- Fusión en hornos Water-Jackets

4- Conversión.

CAPITULO I- Composición Mineralógica de las Escorias Industriales.

1- Aplicación del diagrama ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}$

2- Composición química de las escorias industriales

3- Cálculo de la Norma

4- Recristalización de las escorias vitrosas.

CAPITULO II- Síntesis de los Constituyentes Mineralógicos de las Escorias

1- Los ortosilicatos de magnesio, fierro y zinc

2- Los pircxenos

3- Interpretación de los radiogramas de las escorias

CAPITULO III recristalizadas.

1- Aplicación del diagrama ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$

2- Influencia del óxido de zinc

3- Punto de fusión de los constituyentes mineralógicos

4- Dominio de fusión de las escorias estudiadas.

Bibliografía-

SITUACION DEL TRABAJO

A fin de situar el presente estudio de Escorias de la Metalurgia del Cobre, en el campo de esta Industria, estudiaré ligeramente la metalurgia Térmica del cobre en la Fundición de Lubunbashi, situada en el Congo; pues, este trabajo será hecho tomando como base 14 muestras de escorias, producidas en los hornos water jackets de esta Fundición.

La parte principal del trabajo, consiste en estudiar la influencia del óxido de zinc, ZnO , sobre el comportamiento de la escoria. En primer lugar veremos la influencia del ZnO sobre la composición mineralógica de la escoria, Capítulos I, II; y en segundo lugar es-

-

tudiaremos la influencia de este óxido metálico sobre la fusibilidad de la escoria, Capítulo III.

Este trabajo consta de 3 capítulos y en ellos empleamos el estudio petrográfico de la Norma, el método de análisis de la difracción de los rayos X, la preparación de algunos minerales empleando la síntesis y diversos estudios sobre la fusión de las escorias.

Introducci6n

TRATAMIENTO DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE Y ZINC EN LUBUNSBASHI

BASHI

FLOTACIÓN- Los minerales sulfurados de cobre y zinc de baja ley en Zn pasan a la flotación simple. Los minerales sulfurados de cobre y zinc, de alta ley en zinc, pasan a la flotación diferencial. Se obtienen, de esta manera, un concentrado de cobre y otro de zinc.

El concentrado de cobre de la flotación simple y el de la flotación diferencial pasan enseguida al tostado aglomerante.

TOSTADO AGLOMERANTE-El concentrado de cobre está constituido esencialmente de chalcopirita y bornita, y contiene todavía una pequeña cantidad de sulfuro de Zn. Este concentrado es luego tratado en hornos Dwight-Lloyd, en donde se hace un tostado parcial a una temperatura aproximada de 500°C. a fin de eliminar una determinada cantidad de azufre, de oxidar una parte del hierro, y sobre todo de aglomerar el material. Controlando el tiempo, la temperatura, la cantidad de aire insuflado y la carga alimentada al Dwight-Lloyd, se puede eliminar una cierta cantidad de azufre y volatilizar un poco de arsénico.

Los estudios hechos por el Profesor Meunier y el Profesor Vanderpoorten sobre las reacciones de tostado de la chalcopirita y de la bornita, en 1958, muestran que a una temperatura de 500°C., bajo aire, habrá en el primer estado (alrededor de tres minutos) una pérdida rápida de peso, como resultado de la oxidación de una parte del sulfuro, con formación de SO_2 y de óxidos (1), según la reacción siguiente:

$$5 \text{S}_2 \text{CuFe} + 9 \text{O}_2 \longrightarrow \text{FeCu}_5\text{S}_4 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{SO}_2 \uparrow$$

(chalcopirita) (bornita)

Ha sido también demostrado en este trabajo, que la velocidad de oxidación de la chalcopirita es limitada por la di-

fusión de los átomos de hierro a través de la red cristalina - 1
bornita, que es el producto intermediario de la reacción. O sea
que, controlando la cantidad de aire alimentado al DWIGHT-LLOYD,
se puede oxidar una parte del hierro de la chalcopirita en Fe_2O_3 .
La cantidad de hierro a oxidar es determinada por el grado de mata
usado en el horno Water Jackets. En la operación, una parte del
azufre es eliminado como SO_2

El producto tostado y aglomerado está compuesto, sobre todo, de
chalcopirita, bornita, Fe_2O_3 y una pequeña cantidad de ZnO y Cu_2S (ha
cocina)

Durante el tostado, el calor es dado por el coque y por la reac-
ción de desulfurización de la chalcopirita

FUSION EN HORNOS WATER JACKETS

El producto aglomerado, a 28,40% de Cu, es tratado en seguida en los hornos Water Jackets, utilizando un fundente silíceo y co e.

Los hornos water-Jackets consumen al rededor de 343 Kg. de coke, por tonelada de cobre blíster producido en los convertidores, lo que produce una cantidad de calor de aproximadamente:

$$343 \text{ Kg.} \times 7.000 \text{ K-cal/Kg} = 2,500 \text{ K-cal.}$$

El coke es introducido en el horno, mezclado con la carga, aprovechando de esta manera su gran resistencia mecánica y porosidad, durante las operaciones.

La atmósfera del horno es neutra, es decir, que se alimenta una cantidad de aire suficiente para la combustión del coke y no para oxidar los minerales. La temperatura de trabajo del horno es de aproximadamente 1,250°C al nivel de las tuyeras, y el sistema de calentamiento es por contra corriente; es decir, que, conforme la carga desciende, aumentará su temperatura, mientras que la temperatura del gas disminuirá conforme atraviesa la carga.

Durante la marcha ascendente del gas, se produce la reducción del Fe_2O_3 de la carga a FeO, bajo la acción del CO, según la reacción termodinámica siguiente:



donde:

$$\Delta G^\circ_{1,200^\circ\text{C}} \text{ Fe}_2\text{O}_3 = - 3,375 \text{ cal/mol de Fe}_2\text{O}_3$$

$$\Delta G^\circ_{1,200^\circ\text{C}} \text{ CO} = - 57,500 \text{ cal/mol de FeO}$$

$$\Delta G^\circ_{1,200^\circ\text{C}} \text{ CO}_2 = - 94,500 \text{ cal/mol de CO}_2$$

$$\Delta G^\circ_{1,200^\circ\text{C}} \text{ FeO} = - 40,200 \text{ cal/mol de FeO.}$$

Luego:

$$\Delta G^\circ_{1,200^\circ\text{C}} = [2(-40,200) - 94,500] - [-57,500 - 3,400] = -114,000 \text{ cal/mol de Fe}_2\text{O}_3.$$

Esta energía libre nos demuestra que, a 1,200°C, la reacción hacia la derecha es posible.

Al equilibrio :

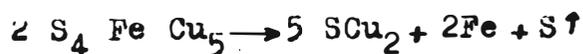
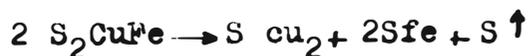
$$\log. K_p = \frac{-\Delta G_T^\circ}{4,575 \times T^\circ K} = \log. \frac{P_{CO_2} (a_{FeO})}{P_{CO} (a_{Fe_2O_3})} = \log. \frac{P_{CO}}{P_{CO}}$$

$$\log. K_p = \frac{-(-114,000)}{4,575 \times 1,473} = 16,9$$

$$\text{Luego: } \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 1 \quad \Rightarrow \quad P_{CO_2} = 7,95 \times 10^{17}$$

Es decir, que a una temperatura de 1,200°C, con una relación pequeña de CO/CO₂ en la atmósfera del horno, es posible la reducción del Fe₂O₃ por el CO.

La elevada temperatura del horno permite la descomposición de la chalcopirita y de la bornita, que vienen del tostado, según las reacciones siguientes :



Todo el Cu₂S y el S Fe formado por descomposición de la chalcopirita y de la bornita pasan a la mata. Por otro lado, el FeO pasa a la escoria ; si ha habido formación de ZnO, durante el tostado en el Dwight-Lloyd, éste pasará también a la escoria.

La mata es una fase (S Cu₂-Fe S) insoluble en la escoria y de un peso específico, superior al de la escoria. Esto permite la separación de ambas fases.

La escoria así obtenida está compuesta por una serie de silicatos. Aquí podemos ver el resultado del análisis químico de tres tipos de escorias, producidas en los hornos Water-Jackets, en Lubunbashi. (Fundición de Lubunbashi, Congo).

ver página 14

Los polvos son recuperados utilizando una batería de ciclones y una batería de filtros-sacos. Los ciclones trabajan con fuerza centrífuga. De esta manera se recuperan al rededor de 1.5% de la carga alimentada a los hornos water jackets. Estos polvos son enviados automáticamente a los hornos de tostado.

CONVERSION-

La mata obtenida en los hornos water-Jackets, es tratada en seguida en convertidores horizontales a fin de eliminar el azufre y el fierro contenidos en la mata. De esta manera se obtiene un cobre blíster con ley aproximada de 98,70% en cobre.

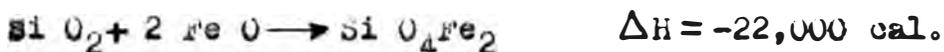
Los convertidores usados en esta planta son de marca Pierce-Smith, del tipo horizontal.

Primer soplado- En primer lugar se hace un primer soplado de aire, rico en oxígeno, con el fin de oxidar el sulfuro de fierro. La energía libre de formación del sulfuro ferroso es menor que la energía libre de formación del sulfuro cuproso:



La temperatura del baño se eleva hasta el rango de 1,250°C-1,350°C, debido a la característica fuertemente exotérmica de la reacción de oxidación del sulfuro ferroso.

Se agrega una cantidad de fundente silicoso, relativamente puro, a fin de eliminar el FeO bajo la forma de un silicato ferroso según:



Segundo soplado - Se efectúa luego un segundo soplado de air rico en oxígeno, a fin de eliminar el azufre del Cu₂S, según:

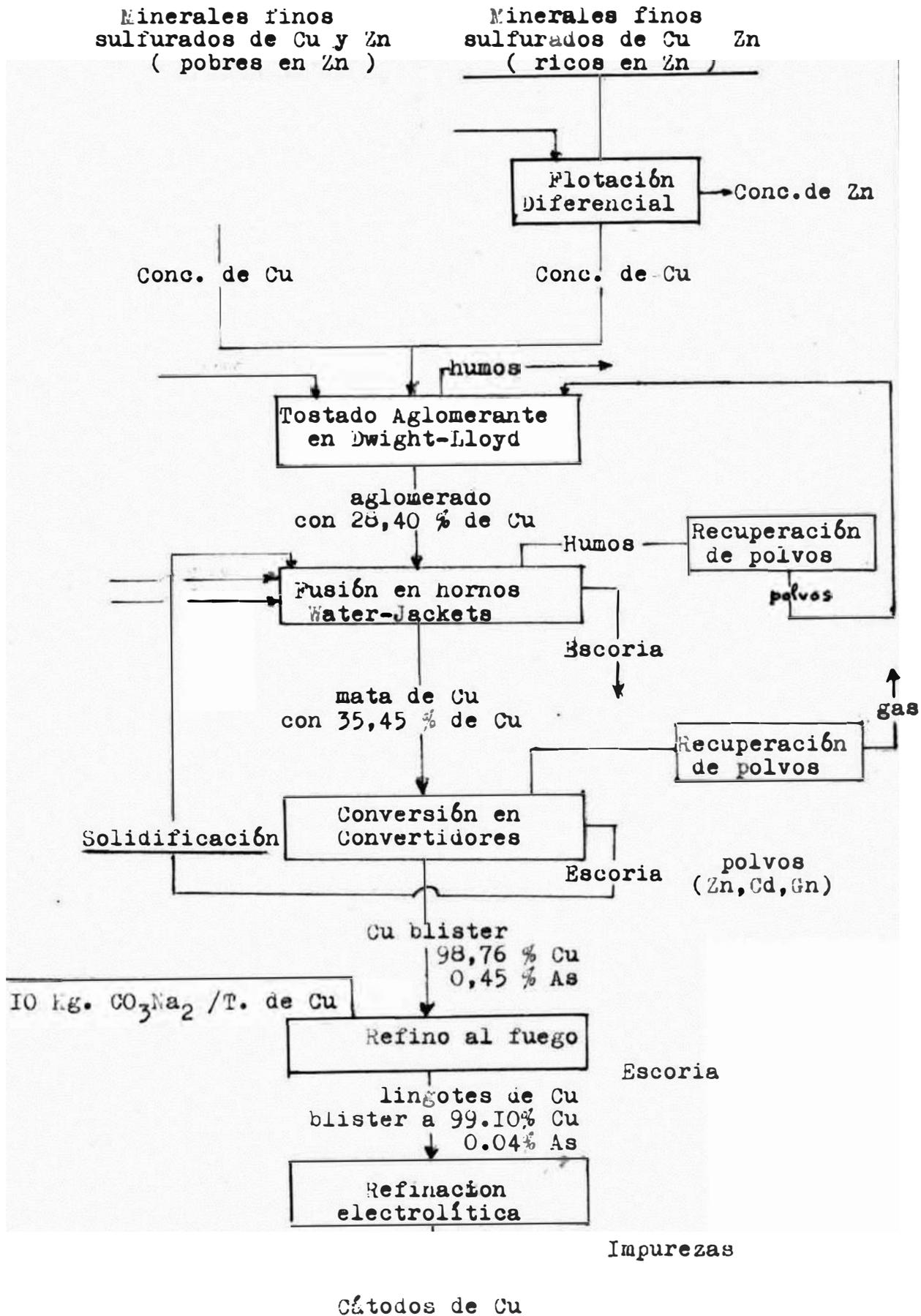


a 1,200°C.

Al final de la operación queda el cobre blíster en el convertidor con una ley en cobre de 98,70%. Además contiene al rede

Fig-1-

Tratamiento Metalúrgico de los Minerales Sulfurados de Cu y Zn
(Lubunsbashi)



-9-

dedor de 0.45% de arsénico, el cual debe ser eliminado en los hornos de colado.

durante la conversión se forma un poco de magnetita, la que pasa a la escoria. Esta escoria de conversión tiene un contenido de cobre de al rededor de 2% ; por lo que es nuevamente enviada a los hornos Water-Jackets, después de ser solidificada.

CAPITULO I

COMPOSICION MINERALOGICA DE LAS ESCORIAS INDUSTRIALES

La primera parte del trabajo es dedicado a estudiar la influencia del ZnO sobre la composición mineralógica de la escoria. Para el efecto, hemos escogido las escorias N° II, IV y XIV de acuerdo a la cantidad de ZnO dado por el análisis químico:

La escoria II posee óxido de zinc, la escoria IV posee algo más de 12,00% de ZnO (valor medio), y la escoria XIV posee al rededor de 24,00% de óxido de zinc (valor máximo). (Ver cuadro 4).

Una escoria puede ser considerada como una asociación de estructuras (Ia), las cuales pueden modificarse con la temperatura.

El aluminio y el zinc son considerados como elementos secundarios en la formación de la escoria; sin embargo, ellos son capaces de sustituir a otros elementos en las redes cristalinas de este tipo de escorias.

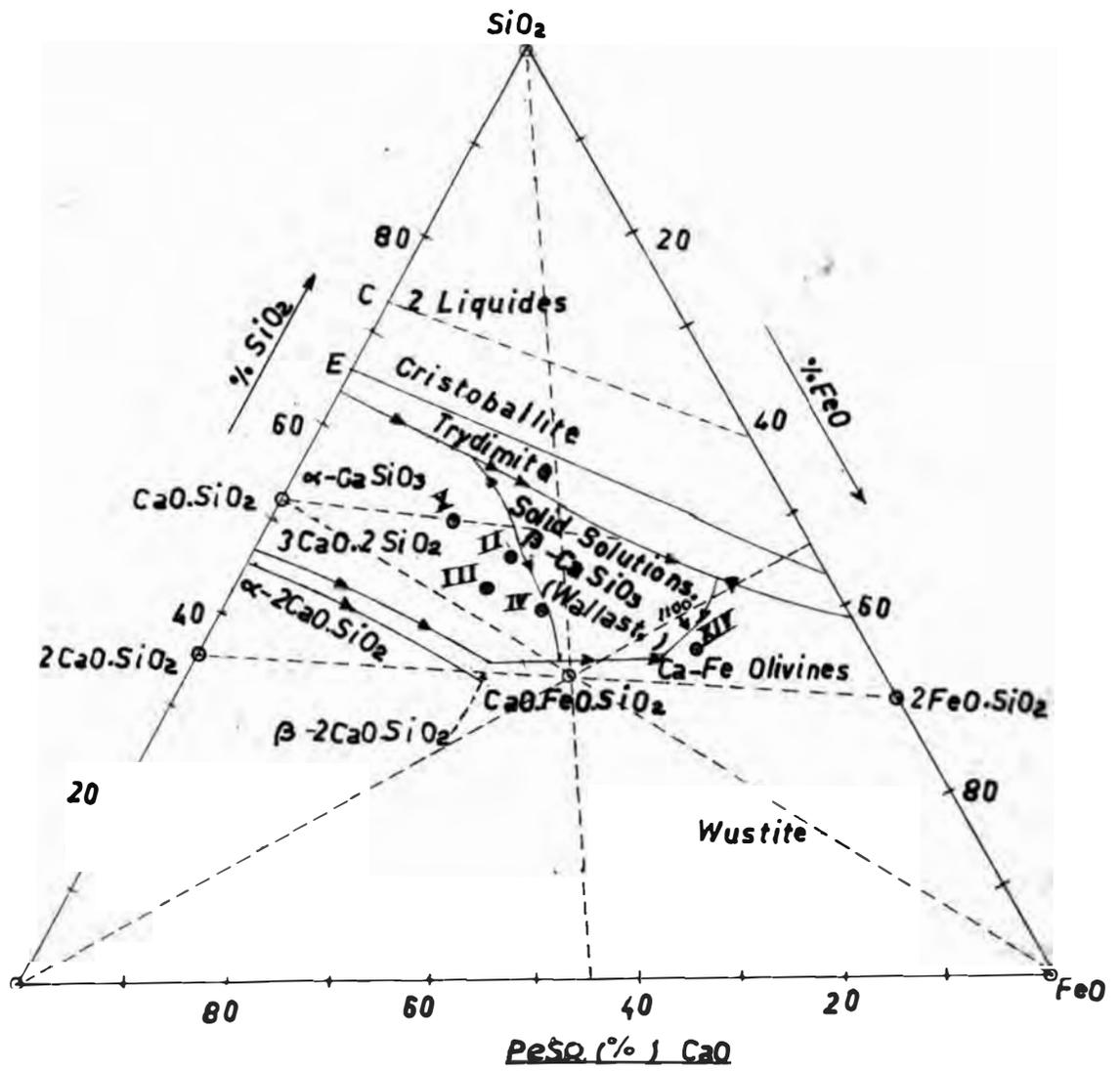
Las escorias de la Metalurgia del cobre se clasifican como escorias silicatadas. Las escorias del horno cuba tienen una composición mineralógica diferente que las del horno reverbero. Podemos considerar las escorias producidas en el horno de cuba como una asociación de silicatos de calcio, fierro, magnesio, zinc, etc., los cuales pueden encontrarse bajo la forma de combinaciones binarias o ternarias.

La composición mineralógica de las escorias dependen de muchos factores, tales como: la carga alimentada al horno, la atmósfera usada, índice del silicato de la escoria, temperatura de trabajo del horno. Cuando éstas son enfriadas rápidamente, los constituyentes se encuentran en la escoria bajo la forma vitrosa.

Es interesante remarcar lo que pasa cuando se alimenta la escoria del convertidor al horno water-jackets. En efecto, la escoria del convertidor está formada sobre todo de un silicato ferroso ($2FeO \cdot SiO_2$) saturado en sílice disuelta, y de FeS ; lo cual influencia la composición mineralógica de la escoria del horno water-jackets (2).

SISTEMA $SiO_2 - FeO - CaO$.

Fig.N° 2



(Bowen , Scheirer Posnjak).

Llellan, Maurer, .J. (2a) dicen que estas escorias tienen una estructura cristalina cuando la velocidad de enfriamiento es lenta, y muestra que esta estructura es particular a cada escoria

Por observaciones hechas al microscopio sobre una escoria de composición química :

$$\text{SiO}_2 = 38.8 \%$$

$$\text{FeO} \quad 28,5 \%$$

$$\text{CaO} - 10,8 \%$$

$$\text{MgO} \quad 1.8 \%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.1 \%$$

Proveniente de un horno water-jackets, ellos han encontrado : fayalita ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), asociada a gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) y a la hedembergita ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$). Esto es muy importante, en lo que nos concierne; pues nos permitirá hacer una comparación con nuestros resultados y orientar mejor nuestro problema.

.D.Mc. Llellan (2b) ha investigado la forma en la que se encuentra el zinc en la escoria de los hornos water-jackets. El concluye : que si una parte o la totalidad de silicatos se encuentran cristalizados como olivinos, éstos conservarán sus propiedades de origen; en cambio el silicato de zinc se conserva como willemita disuelta ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$). Sobre la disolución del zinc en el piroxeno él supone la formación de $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ ó de $\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Este remarque es muy importante, porque durante nuestros ensayos en el laboratorio (Capítulo II, síntesis), nosotros tuvimos la intención de preparar el silicato de zinc y de calcio de fórmula $\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot X_1 X_2$, donde : $X_1 = \text{Ca}$, $X_2 = \text{Zn}$ (Ver Capítulo II pag. 4').

I-APLICACION DEL DIAGRAMA TERNARIO CaO - SiO₂ - FeO

El sistema CaO - SiO₂ - FeO ha sido estudiado por muchos investigadores. Éste es la base del estudio de las escorias ferro-cálcicas. Nosotros lo examinaremos en detalle.

La inestabilidad del FeO ha hecho muy difícil la construcción de este diagrama. Se ha encontrado que la relación FeO/Fe₂O₃ está

en función de la temperatura, de la atmósfera del horno, de la composición química de la escoria, de la viscosidad, de la concentración de los óxidos y de la duración del calentamiento.

Coestetter et Roberts han dicho que, a medida que la temperatura y la duración de la fundición aumentan, se favorece la formación del Feo.

Hoffman, como resultado de sus estudios del sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{FeO}$ deja suponer la existencia de la hedembergita $\text{Si}_2\text{O}_6 (\text{Ca}, \text{Fe})$.

Kera (8b) discute el resultado de Hoffman.

A raíz de los ensayos realizados en 1931, Duchateau, concluye a la existencia del compuesto $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (hedembergita), por extrapolación de los diagramas binarios: $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Como sabemos, las escorias al estudio tienen como principales elementos: CaO , SiO_2 , FeO . Pero ellos encierran también cantidades variables de MgO , ZnO , Al_2O_3 , y, a veces, algo de PbO .

El diagrama del sistema ternario $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{FeO}$ nos permite tener una idea aproximada de la composición mineralógica de la escoria. En efecto, nosotros utilizaremos el diagrama obtenido por Bowen, Fairer y Ponsjak (Fig. 2), para lo cual igualamos a 100 % la suma de porcentajes de $\text{SiO}_2 + (\text{FeO} + \text{ZnO}) + (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{PbO})$. Es decir que incrementamos el ZnO al FeO y el $\text{MgO} + \text{PbO}$ al CaO , sin tener en cuenta el Al_2O_3 .

Cuadro N° 1

| | SiO ₂ | FeO | CaO | Al ₂ O ₃ | MgO | ZnO | PbO |
|-------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|------|-------|------|
| Escoria II | 42,16 | 21,84 | 16,98 | 6,70 | 5,70 | — | 3,52 |
| Escoria III | 40,05 | 18,30 | 23,00 | 4,39 | 4,98 | 4,46 | 1,75 |
| Escoria IV | 36,80 | 16,96 | 17,39 | 5,85 | 4,93 | 12,06 | 3,26 |
| Escoria X | 45,25 | 14,64 | 21,16 | 6,59 | 5,25 | 2,17 | 2,87 |
| Escoria XIV | 32,60 | 20,91 | 7,41 | 5,72 | 5,16 | 24,23 | 2,09 |

Cuadro N° 2

| | SiO ₂ | (FeO + ZnO) | (CaO + MgO + PbO) |
|-------------|------------------|-------------|-------------------|
| Escoria II | 46,72 | 24,22 | 29,06 |
| Escoria III | 43,25 | 24,60 | 32,15 |
| Escoria IV | 40,25 | 31,75 | 8 |
| Escoria X | 49,50 | 18,40 | |
| Escoria XIV | 35,25 | 48,85 | 15,92 |

Los valores del cuadro N° 2 nos permiten situar las escorias al estudio, en el diagrama de la fig. 2. Los puntos II, III, IV, X, XIV en este diagrama representan las escorias del mismo número. Podemos decir que : Las escorias II y III se encuentran en el campo de la combinación $3CaO \cdot 2SiO_2$. La escoria IV se encuentra sobre la línea eutéctica que separa la playa del producto $3CaO \cdot 2SiO_2$ de la solución sólida β - $CaSiO_3$. La escoria X se sitúa en el límite de las playas de estabilidad del α - $CaSiO_3$ y del $3CaO \cdot 2SiO_2$. La escoria XIV se encuentra en el campo de la combinación de olivinos ferro-cálcicos (Ca - Fe olivines).

Las líneas de conjugación que van desde el punto $CaFeSiO_4$, representativo de la combinación ternaria a los puntos representativos de los componentes (CaO , SiO₂ , FeO), representan las proyecciones de los sistemas binarios parciales. Tenemos, de esta manera el sistema CaO-SiO₂-FeO dividido en tres sistemas par-

ciales.

Como resultado de la solidificación, cuando la temperatura desciende hasta la temperatura de solidificación del componente propio del campo, la escoria cristaliza, separando este componente. Es decir, que, por ejemplo: para las escorias II y III, la combinación $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ cristaliza primero sobre la masa fundida. En seguida sobre la línea eutéctica se forman los cristales mixtos de $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ y de 2CaSiO_3 . Si el enfriamiento continúa, hay formación del eutéctico ternario a $1,100^\circ\text{C}$. La fase binaria, anteriormente formada, puede permanecer como tal (congruente), con el componente ternario formado, o puede desaparecer (incongruente), para dar formación a una fase ternaria.

Si nosotros seguimos la solidificación de la escoria N° XIV en este diagrama, podremos decir que, primero, hay formación del olivino ferro-cálcico. Si el enfriamiento continúa, habrá formación del eutéctico ternario a $1,100^\circ\text{C}$. Sin embargo, la fase del componente binario puede quedar inalterable o bien desaparecer para dar formación al componente ternario.

No hay que olvidar, que estas apreciaciones son hechas, después de haber llevado a 100 % la suma de porcentajes de $\text{SiO}_2 + (\text{ZnO} + \text{FeO}) + (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{PbO})$, de las escorias II, IV y XIV, sin tener en cuenta la influencia del Al_2O_3 sobre la composición mineralógica.

2-) Composición química de las Escorias Estudiadas

Conforme hemos visto al estudiar la fusión de los hornos wate jackets (pag.6), estas escorias contienen los óxidos de calcio, fierro, silicio, aluminio, magnesio, zinc.

El óxido de silicio se encuentra en mayor cantidad que los otros óxidos.

Las escorias, en general, deben satisfacer las siguientes condiciones:

- a) bajo punto de fusión
- b) actividad química (ácida, básica o neutra)
- c) buen poder disolvente
- d) baja densidad.

La temperatura de fusión de la escoria tiene una gran influencia sobre el consumo del coque en los hornos water-jackets. Cuando esta temperatura de fusión es muy elevada, habrá necesidad de la combustión de una mayor cantidad de coque. El punto de fusión de una escoria depende de su composición química y mineralógica. Nosotros estudiaremos en detalle, la fusión de las escorias, en el capítulo tercero.

La actividad química de las escorias es determinada por su índice de acidez. Este índice es igual a la relación entre el peso del oxígeno de los óxidos ácidos sobre el peso del oxígeno de los óxidos básicos.

La escoria II (ver cuadro N° 4) de composición química :
 42.10 % SiO₂ , 6.70 % Al₂O₃ , 21.84 % FeO , 16.98 % CaO,
 5.70 % MgO , 3.52 % (CuO + PbO) ; tiene un índice de silicato

igual a :

$$\text{Índice} = \frac{O(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)}{O(\text{FeO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{PbO})} = \frac{22.2 + 3.2}{4.9 + 4.9 + 2.2 + 0.3} = \boxed{2.09}$$

sc. II

lo que puede ser considerado como un bisilicato.

Si dividimos el número de moles de los óxidos básicos entre el número de moles de los óxidos ácidos, tendremos :

$$\frac{\text{FeO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{PbO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0,304 + 0,303 + 0,141 + 0,010}{0,694 + 0,66} = 1$$

Haciendo los mismos cálculos para las escorias IV y XIV, podemos construir el siguiente cuadro :

| | Indice del silicato | Tipo de silicato | Oxidos basicos Oxidos ácidos | Tipo de escoria |
|-------------|---------------------|------------------|---------------------------------|-----------------|
| Escoria II | 2.09 | bisilicato | I.09 | neutra |
| Escoria IV | I.69 | sesquisilicato | I.24 | embásico |
| Escoria XIV | I.45 | sesquisilicato | I.44 | embásico |

(Ver análisis químico en el cuadro 4)

*Es decir que la escoria II es neutra, las escorias IV y XIV son semibásicas. No hay que perder de vista que las propiedades químicas de las escorias influyen mucho su propia producción.

*Si los óxidos ácidos (SiO_2 , etc.) se encuentran en mayor cantidad que los óxidos de propiedades básicas (CaO , MgO , FeO , etc.), la escoria es ácida. Por el contrario, es básica cuando ella no tiene los óxidos básicos en exceso. Si la cantidad total de óxidos básicos es igual a la cantidad total de óxidos ácidos, la escoria será neutra.

Heywood ha hecho estudios sobre 2,595 análisis de escorias industriales de la Metalurgia del cobre; lo que le ha permitido afirmar que las pérdidas de cobre en la escoria, disminuyen cuando la basicidad aumenta (4,a).

Los trabajos de Wanjukoff Lathe nos muestran que las pérdidas de cobre, en la escoria, disminuyen con el aumento del índice de silicato (4,b).

Es bien establecido que los óxidos de calcio, magnesio y fierro son solubles en la escoria, y no en las otras fases; y que estos óxidos son difícilmente reducidos a la forma metálica

SiO_2 DE LA ESCORIA- La sílice es el principal componente de este tipo de escorias; es un óxido capaz de reaccionar con los óxidos básicos, dando formación a los silicatos. Estas reacciones son exotérmicas. Ha sido comprobado que el aumento de la SiO_2 en la escoria, la hace mas fluida.

Como Resultado de los estudios de Sitz (4), se observó que, a pesar del aumento de la SiO_2 en la escoria, la reducción del Fe_2O_3 a Fe metálico es pequeña. Toda la sílice de la carga pasa a la escoria.

La cantidad de sílice contenida en estas escorias al estudio, varía entre 32.60 a 45.25 %. (ver cuadro N° 4).

FeO DE LA ESCORIA.- El Fe_2O_3 producido durante el tostado, (ver pag. N°4), es reducido por el CO en el horno water-jackets, (la atmósfera del horno es neutra para oxidar el FeS; pero ella es capaz, sin embargo, de reducir el Fe_2O_3 a FeO). (ver pag. 6). El FeO pasa a la escoria.

La escoria del convertidor, reenviada al horno water-jackets, contiene una cierta cantidad de magnetita. Una pequeña parte de la magnetita puede ser reducida por el FeS a FeO. La magnetita que no ha sido reducida, pasará una parte a la mata y el resto a la escoria.

Nosak (4,c) enuncia que la magnetita es soluble en la mata, y que esta disolución aumenta con el FeS.

La cantidad de FeO contenida en estas escorias al estudio, varía entre 15 a 29 % (ver cuadro N° 4).

CaO DE LA ESCORIA.- El CaO proviene de la descomposición del fundente calcáreo. El óxido de calcio reacciona con la SiO_2 para dar formación a un silicato de calcio.

Scobie (4,c) demuestra que, cuando se agrega cal a una escoria aluminosa, una costra se forma bajo la influencia del Al_2O_3 , y habrá una disminución de pérdidas en cobre. Este efecto del $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ no depende de la presencia de otros constituyentes.

La cantidad de CaO contenido en estas escorias, varía entre 9 a 15 %. (ver cuadro N° 4).

MgO DE LA ESCORIA.- El MgO pasa a la escoria y reacciona con la sílice para dar formación a un silicato.

La cantidad de MgO en estas escorias al estudio varia entre

5 a 6 %.

Cuando la escoria está líquida, el aumento del MgO la hace más o menos viscosa.

ZnO DE LA ESCORIA.- El ZnO, el cual proviene del tostado aglomerante, pasa parcialmente a la escoria y a la mata.

El ZnO de la escoria reacciona con la SiO₂, para dar también un silicato de zinc.

El zinc es indeseable, porque hace muy viscosa la escoria, y porque no disminuye la tendencia del Al₂O₃ a formar una costra sobre el baño (4,d).

Nosotros examinaremos la influencia del ZnO sobre la composición mineralógica y la fusibilidad de las escorias, en el curso de este trabajo. Observando las composiciones químicas de las escorias al estudio, nosotros diremos que unas escorias son zincíferas, para las que la cantidad de ZnO varía entre 2 a 24 %.

PERDIDAS DE COBRE EN LA ESCORIA.- Hay una pequeña cantidad de cobre en las escorias, las cuales se encuentran : como sulfuros, como óxidos, como cobre metálico o como silicatos. Los diferentes autores no se han puesto de acuerdo sobre la manera como el cobre se encuentra en la escoria. Por ejemplo : Vanykov (4,d) muestra que las pérdidas de cobre, en la escoria, se encuentran como Cu₂S disuelto en la escoria, y que el MnO y el FeO hacen más soluble el Cu₂S, al mismo tiempo que el CaO, el MgO y el Al₂O₃ retardan esta disolución.

En seguida damos la composición química de 14 escorias producidas en los hornos de cuba, en la fundición de Lubumbashi, en el Congo.

| | SiO ₂ | Feo | CaO | MgO | ZnO | CuO + PbO | CO |
|--------------|------------------|------|-------|-------|------|-----------|-----------|
| Escoria I | 42.80 | 7.42 | 25.13 | 10.82 | 5.22 | 3.66 | 0.96 |
| Escoria II | 42.10 | 6.70 | 21.84 | 16.98 | 5.70 | 3.52 | 0.50 |
| Escoria III | 40.05 | 4.39 | 18.30 | 23.00 | 4.98 | 4.46 | 0.84 |
| Escoria IV | 36.80 | 5.85 | 16.96 | 17.39 | 4.93 | 12.06 | 3.26 |
| Escoria V | 34.65 | 5.85 | 15.74 | 18.74 | 4.98 | 14.89 | 3.12 |
| Escoria VI | 33.20 | 5.85 | 16.23 | 14.24 | 6.34 | 18.59 | 2.21 0.54 |
| Escoria VII | 33.05 | 6.48 | 20.00 | 11.95 | 5.80 | 18.50 | 1.88 |
| Escoria VIII | 41.10 | 6.38 | 18.24 | 6.36 | 3.62 | 17.21 | 2.12 |
| Escoria X | 45.25 | 6.59 | 14.64 | 21.16 | 5.25 | 2.17 | 2.87 0.40 |
| Escoria XI | 44.00 | 7.21 | 29.64 | 5.84 | 7.24 | | 3.26 0.79 |
| Escoria XII | 32.90 | 5.96 | 21.11 | 9.25 | 5.53 | 19.66 | 1.93 |
| Escoria XIII | 34.25 | 5.54 | 19.27 | 8.78 | 6.34 | 22.61 | 1.75 |
| Escoria XIV | 32.60 | 5.72 | 20.91 | 7.48 | 5.16 | 24.23 | 2.09 |
| Escoria XV | 32.70 | 6.12 | 21.40 | 9.02 | 5.25 | 22.65 | 1.68 |

3º) CALCULO DE LA NORMA

(Análisis Mineralógico Normal)

El estudio de la Norma está basado en los estudios petrográficos, es decir, estudios de las rocas. Si consideramos una escoria, como una roca vitrosa, podemos calcular su composición mineralógica como si ésta estuviera completamente cristalizada a partir de su composición química.

Nosotros creemos necesario enunciar aquí las siguientes leyes fundamentales de la cristalización del magma fundido, para los silicatos :

- 1º).- Todos los silicatos no cristalizan al mismo tiempo, (ellos tienen diferentes temperaturas de cristalización).
- 2º).- Los minerales de alta temperatura cristalizan primero y en seguida los minerales de baja temperatura.

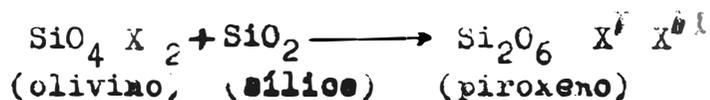
Las rocas eruptivas básicas, es decir, las rocas pobres en sí

ricas en óxidos de Ca, Mg, Fe, se pueden clasificar en dos grupos :

- a) Las rocas básicas con un pequeño déficit de sílice.
- b) Las rocas básicas con un gran déficit de sílice.

En el primer caso, el olivino permanece estable hasta el fin de la cristalización; mientras que en el segundo caso, tienen lugar diversos reemplazamientos, durante la cristalización.

La presencia del olivino junto al piroxeno indica la existencia de un cierto déficit en sílice. Según :



Nosotros hemos considerado solamente algunos principios de la cristalización de minerales de las rocas básicas, a partir del magma fundido. Estos principios serán tenidos en cuenta durante el cálculo petrográfico de la Norma.

En seguida calcularemos la composición mineralógica Normal de algunas escorias producidas en los hornos water-jackets.

Escoria II.- El análisis químico de la escoria II da el resultado siguiente :

| | % | Número de Moles |
|--------------------------------|-------|-----------------|
| SiO ₂ | 42,10 | 0,701 |
| Al ₂ O ₃ | 6,70 | 0,066 |
| FeO | 21,84 | 0,304 |
| CaO | 16,98 | 0,303 |
| MgO | 5,70 | 0,141 |
| CuO + PbO | 3,52 | 0,015 |

(ver cuadro N° 4)

En este cálculo consideramos el porcentaje de (CuO + PbO) como si fuera únicamente de PbO ; debido a que las pérdidas de cobre en la escoria de los hornos water-jackets es casi nula, y porque, además, el peso molecular del PbO es casi tres veces el peso molecular del CuO.

La relación $\frac{\text{SiO}_2}{0,763} = \frac{0,701}{0,763} = 0,92$

Es decir que hay un déficit de SiO₂ para neutralizar la totalidad

de óxidos metálicos (FeO , CaO , MgO ; PbO) como piróxenos. Hay que tener en cuenta que el ión Al^{+3} puede reemplazar al ión Si^{+4} en el tetraedro. El Si^{+4} y el Al^{+3} son considerados como pequeños iones que tienen respectivamente los siguientes radios iónicos : $0,39A^{\circ}$ y $0,51A^{\circ}$. Es por eso que debemos agregar la cantidad de Al_2O_3 a la SiO_2 de la escoria. De donde :

$$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{\Sigma OM} = \frac{0,701 + 0,66}{0,763} = 1,04$$

Es decir que el SiO_2 más el Al_2O_3 está rigurosamente saturados por los óxidos presentes.

El Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} son considerados como grandes iones que tienen los siguientes radios iónicos :

$$Ca^{+2} = 0,99 A^{\circ}$$

$$Mg^{+2} = 0,78 A^{\circ}$$

$$Fe^{+2} = 0,83 A^{\circ}$$

$$Zn^{+2} = 0,83 A^{\circ}$$

El siguiente cuadro, número 5, nos muestra la repartición de $SiO_2 + Al_2O_3$ entre los óxidos metálicos, para la escoria I

Quadro N° 5

| Escoria N° <u>II</u> | Si O ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe O | Ca O | Mg O | Cu O+ Pb O |
|---|-------------------|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| En el Origen | 0.701 moles | 0.066 moles | 0.304 moles | 0.303 moles | 0.141 moles | 0.015 moles |
| Para formar el libpsido Si ₂ O ₆) Ca, Mg se necesitan | 0.282 | | | 0.141 | 0.141 | |
| Quedan | 0.419 | 0.066 | 0.304 | 0.162 | | 0.015 |
| Para formar la Wedembergita Si ₂ O ₆) Ca, Fe se necesitan | 0.324 | | 0.162 | 0.162 | | |
| Quedan | 0.095 | 0.066 | 0.142 | — = | — = | 0.015 |
| Para formar la Aftita AlSiO ₆) Fe, Al se necesitan | 0.033 | 0.066 | 0.033 | | | |
| Quedan | 0.062 | | 0.109 | | | 0.015 |
| Para formar la fayalita SiO ₄ Fe ₂ se necesitan | 0.055 | | 0.109 | | | |
| Quedan | 0.007 | | | | | 0.015 |
| Para formar SiO ₄ Pb ₂ se necesitan | 0.007 | | | | | |
| Quedan | | | | — | | 0.015 |

Nosotros hemos comenzado a buscar, en primer lugar los piroxenos y luego los ortosilicatos.

A fin de conocer el porcentaje de cada mineral en la escoria, hay que encontrar primero el peso molecular de cada uno.

Según :

Quadro ° 6Escoria II

| Mineral | Peso molecular | Número de moles | Composición en % | Composición llevado a 100 % |
|-----------------------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------------------|
| Diópsido | 216,3 | 0,141 | 30,55 | 32,15 |
| Hedembergita | 258,9 | 0,162 | 41,90 | 44,20 |
| Augita | 233,8 | 0,033 | 7,71 | 8,13 |
| Fayalita | 203,8 | 0,055 | 11,20 | 11,8 |
| Si O ₄ Pb ₂ | 506,0 | 0,007 | 3,54 | 3,73 |

Nota:

La suma de porcentajes del análisis químico no ha sido de 100 % ; es por esto que hemos llevado 100 % los porcentajes obtenidos para los minerales.

ESCORIA IV

El análisis químico da el siguiente resultado .

| | <u>g</u> | Número de moles |
|--------------------------------|----------|-----------------|
| SiO ₂ | 36.80 | 0.613 |
| Al ₂ O ₃ | 5.85 | 0.057 |
| FeO | 16.96 | 0.236 |
| CaO | 17.39 | 0.310 |
| MgO | 4.93 | 0.123 |
| ZnO | 12.06 | 0.148 |
| CuO + PbO | 3.26 | 0.015 |
| | 97,25 % | 1.502 |

Esta escoria contiene el óxido de zinc, lo cual le dará una composición mineralógica diferente a la que posee la escoria II.

La relación $\frac{\text{Si O}_2}{\text{ZnO}} = \frac{0,615}{0,832} = 0,74$ pero, incorporando porcentaje en Al₂O₃ , al porcentaje de sílice, tendremos :

$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\Sigma 0} = \frac{0.670}{0.832} \quad 0.805.$$

Esto nos indica que la cantidad de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ no es suficiente para dar formación solamente a metasilicatos; pues es necesaria que el número de moles de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ sea igual al número de moles de los óxidos básicos. Habrá, entonces, que repartir los moles de óxidos ácidos y básicos entre una serie de ortosilicatos y de metasilicatos, de tal manera que no queda, ni SiO_2 ni Al_2O_3 libres.

Para esto resolvemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 \text{ (piroxenos)} &= x \text{ moles} \\ \text{SiO}_2 \text{ (piroxenos)} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 &= x + 2(0.057) \text{ moles} \\ \text{SiO}_2 \text{ (ortosilicatos)} &= x_I \text{ moles} \end{aligned}$$

$$\text{Oxidos básicos (piroxenos)} = y \text{ moles}$$

$$\text{Oxidos básicos (ortosilicatos)} = y_I \text{ moles}$$

Sea:

$$(1) \quad y = x + 2 \times 0.057$$

$$(2) \quad y_I = 2 x_I$$

$$(3) \quad x + x_I = 0.613$$

$$(4) \quad y + y_I = 0.832$$

La resolución del sistema de ecuaciones nos da los siguientes valores:

$$x = 0.508 \text{ moles}$$

$$x_I = 0.105 \text{ Moles}$$

$$y = 0.622 \text{ moles}$$

$$y_I = 0.210 \text{ moles}$$

La repartición de estos óxidos es mostrada en el siguiente cuadro:

Composición mineralógica de la Escoria IV

Escoria IV

| Mineral | Peso molecular | Número de moles | Composición mineralógica | Composición mineralógica llevada a 100 % |
|---------------------|----------------|-----------------|--------------------------|--|
| Diópsido | 216.3 | 0.123 | 26.40 | 27.1 |
| Edembergita | 258.9 | 0.074 | 16.17 | 19.5 |
| Augita | 233.8 | 0.114 | 26.65 | 27.4 |
| Fayalita | 203.8 | 0.024 | 4.89 | 5.2 |
| Willemita | 222.8 | 0.074 | 16.50 | 17.0 |
| SiO ₄ Pb | 506.0 | 0.007 | 3.54 | 3.8 |
| | | | 97.15 | 100 % |

ESCORIA XIV

La composición química de esta escoria indica una mayor cantidad de ZnO, que para la escoria IV, y además, mayor cantidad de CaO y PbO. Según:

| | % | Número de moles |
|--------------------------------|-------|-----------------|
| SiO ₂ | 32.70 | 0.545 |
| Al ₂ O ₃ | 6.12 | 0.060 |
| FeO | 21.40 | 0.297 |
| CaO | 9.02 | 0.161 |
| MgO | 5.25 | 0.130 |
| ZnO | 22.65 | 0.278 |
| CuO+ | 1.68 | 0.007 |
| PbO | | |

La relación $\frac{SiO_2}{\Sigma OM} = \frac{0.545}{0.873} = 0.624$. Con el Al₂O₃

la relación es igual a $\frac{0.545 + 2(0.060)}{0.73} = 0.762$

La sílice más el Al₂O₃ no es suficiente para la neutralización de los óxidos básicos. Entonces, habrá una serie de reemplazamientos; porque este déficit es aquí mayor que para la escoria IV. Hacemos la repartición:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 \text{ (piroxenos) } + 2\text{Al}_2\text{O}_3 &= x + 2 \times 0.060 \\ \text{SiO}_2 \text{ (ortosilicatos) } &= x_1 \text{ moles} \\ \text{Óxidos básicos (piroxenos) } &= y \text{ moles} \\ \text{Óxidos básicos (ortosilicatos) } &= y_1 \text{ moles} \end{aligned}$$

Sea

$$\begin{aligned} (1) \quad x + 2 \times 0.060 &= y \\ (2) \quad 2x_1 &= y_1 \\ (3) \quad x + x_1 &= 0.545 \\ (4) \quad y + y_1 &= 0.573 \end{aligned}$$

De donde

$$\begin{aligned} x &= 0.337 \text{ moles} \\ x_1 &= 0.208 \text{ moles} \\ y &= 0.457 \text{ moles} \\ y_1 &= 0.416 \text{ moles} \end{aligned}$$

Sabemos que x representa el número de moles de SiO_2 disponibles para formar los piroxenos y x_1 representa el número de moles de SiO_2 disponibles para formar los ortosilicatos.

Hemos construido el cuadro siguiente :

Cuadro N° 9

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | MgO | ZnO | CuO + PbO |
|---|------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------------|-------|-----------|
| origen | 0.545 | 0.060 | 0.297 | 0.16 | | | 0.007 |
| | moles | moles | moles | mole | | | moles |
| Moles disponibles | 0.337 | 0.060 | | | y = 0.457 | | |
| Para formar el Diópsido Si ₂ O ₆)Ca, Mg se necesitan | 0.217 | | | 0.108 | 0.108 | | |
| Quedan | 0.328 | 0.060 | 0.297 | 0.053 | 0.022 | 0.278 | 0.007 |
| para formar Augita SiAlO ₆)Ca, Fe se necesitan | 0.053 | 0.026 | 0.053 | 0.053 | 0.022 | 0.278 | 0.007 |
| Quedan | 0.275 | 0.034 | 0.244 | | 0.022 | 0.278 | 0.007 |
| Para formar Augita SiAlO ₆)Zn, Fe se necesitan | 0.068 | 0.034 | 0.068 | | | 0.068 | |
| Quedan | 0.207 | — — | 0.176 | | 0.022 | 0.210 | 0.007 |
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | MgO | ZnO | CuO + PbO |
| | 0.207 | | 0.176 | | 0.022 | 0.210 | 0.007 |
| Moles disponibles | 0.207 | | | | y ₁ = 0.416 | | |
| Para formar Forsterita SiO Mg ₂ | 0.011 | | | | 0.022 | | |
| Quedan | 0.196 | | 0.176 | | — — | 0.210 | 0.007 |
| Para formar Fayalita SiO ₄ Fe ₂ se necesitan | 0.088 | | 0.176 | | | | |
| Quedan | 0.108 | | | | | | 0.007 |
| para formar Silicita SiO ₄ Zn ₂ se necesitan | 0.105 | | | | | 0.210 | |
| Quedan | 0.003 | | | | | | 0.007 |
| para formar Silicita SiO ₄ Pb ₂ se necesitan | 0.003 | | | | | | 0.007 |
| Quedan | | | | | | | |

Nosotros observamos una transformación del diópsido a Augita, por fijación del aluminio. La augita, también es capaz de fijar los átomos de fierro y zinc. El ión Zn^{+2} reemplaza al Ca^{+2} ó al Mg^{+2} en la molécula de la augita, porque ellos tienen los radios iónicos muy próximos. (ver pag. N°22).

La composición mineralógica Normal para la escoria, es la siguiente :

Cuadro N° 10

Escoria XIV

| Minerales | Peso molecular | Número de moles | Composición en % | Composición mineralógica llevada a 100 % |
|----------------------------------|----------------|-----------------|------------------|--|
| Diópsido | 216.3 | 0.108 | 23.35 | 23.82 |
| Augita Si AlO_6)CaFe | 233.8 | 0.053 | 12.40 | 12.53 |
| Augita Si AlO_6)Zn,F | 272.2 | 0.068 | 18.50 | 18.65 |
| Fersterita | 140.6 | 0.011 | 1.55 | 1.56 |
| Fayalita | 203.8 | 0.038 | 17.90 | 18.08 |
| Wilemita | 222.8 | 0.105 | 23.60 | 23.82 |
| SiO ₄ Pb ₂ | 506.0 | 0.003 | 1.52 | 1.54 |
| | | | <u>98.82</u> | <u>100 %</u> |

A fin de verificar el resultado del estudio petrográfico de la Norma para las escorias II, IV y XIV hemos utilizado el método de Análisis de los rayos X. En el momento de hacer el análisis radiográfico, nosotros nos encontramos en presencia de escorias vitreas. Es necesario entonces devitrificar primero las escorias para lo cual debemos encontrar la temperatura mínima recristalización y el tiempo de recristalización.

Estas escorias vitreas fueron obtenidas, por enfriamiento violento de la escoria líquida, una vez salida del horno a cuba.

4)- Recristalización de las Escorias Vitrosas

Antes de hablar sobre la recristalización de escorias vitrosas, nos parece conveniente hacer una introducción y estudiar el estado vítreo.

El estado vítreo puede ser considerado, como un estado en donde los átomos se encuentran de una cierta forma desordenada en las redes cristalinas. Este estado no es estable, porque tiene una energía interna superior a la del estado bien cristalizado (5,a).

Los átomos. Los que se encuentran fuera del equilibrio, permanecen unidos por una serie de fuerzas; las que van a desaparecer con el calentamiento a temperaturas más bajas que su punto de fusión.

Análisis Radiográfico.-Una muestra de la escoria II (cuadro 4) ha sido analizada utilizando la difracción de los rayos X. El radiograma N° 1_(a) (Fig. 5) nos muestra que la cristalización de la escoria II no ha sido puesta en evidencia por este método de análisis. Es decir, que estamos en presencia de una escoria vítrea.

Recristalización :

La recristalización de vídrios es también llamada "devitricación". y ésta puede ser definida, como el reordenamiento de átomos en las redes cristalinas, utilizando el calor. Es suficiente agregar un mínimo de energía calorífica para hacerle recristalizar.

En el caso de la recristalización de escorias vítreas, el problema es más complicado, porque durante la cristalización, no habiendo formación de diferentes fases de silicatos (sea de ortosilicatos, sea de metasilicatos), las que se forman a temperaturas diferentes. Es decir, que nos encontramos en presencia de un sistema complejo, en cuanto a estructuras y número de componentes.

cristalización. Las soluciones sólidas tienen necesidad de recibir una cantidad determinada de energía calorífica a fin de comenzar el reordenamiento de los átomos, y de eliminar, de esta manera, las distorsiones de las redes cristalinas.

Es interesante repetir aquí lo que ocurre en la Naturaleza, durante la devitrificación. "En la naturaleza, las rocas vitreas han sido devitrificadas por pasaje de una corriente de gas volcánico a través de los vidrios todavía calientes. Ha habido un ligero reordenamiento de los átomos, y la formación de pequeños cristales con tendencia a individualizarse".(3).

Ensayo en el Laboratorio.— El ensayo en el laboratorio ha sido hecho utilizando una muestra de la escoria vítrea N° II (ver cuadro 4). La escoria ha sido calentada a diferentes temperaturas, durante 3 horas cada vez, hasta obtener la cristalización de la escoria. Después de cada calentamiento, el producto es analizado por difracción de rayos X.

Cuadro N° II

| Muestra | Temperatura de calentamiento | Tiempo de calentamiento | Análisis por difracción de los rayos X |
|-------------------|------------------------------|-------------------------|--|
| Escoria <u>II</u> | 500°C | 3 horas | radiograma N° |
| Escoria <u>II</u> | 600°C | 3 Horas | radiograma N°I(b) |
| Escoria <u>II</u> | 780°C | 3 horas | radiograma N°I(c) |
| Escoria <u>II</u> | 980°C | 3 horas | radiograma N° (8) |

El análisis por difracción de los rayos X nos muestra que una temperatura de alrededor de 700°C, la recristalización comienza, la que continúa hasta una temperatura de alrededor 1,000°C. Es sabido que hay una temperatura inferior de recristalización, a la cual el reordenamiento atómico comienza; y una temperatura superior de recristalización, a la cual el reordenamiento atómico termina.

Nese os vemos en los radiogramas de la Fig.3, que los rayos imperatntes registrados, se encuentran en :

$$\begin{array}{ll} 2 \theta (\text{Fe}_K \alpha) = 37^\circ 40' & d_1 = 3.00 \\ 2 \theta (\text{Fe}_K \alpha) = 45^\circ 12' & d_2 = 2.52 \end{array}$$

Estos rayos difractados corresponden a los rayos característicos de los pirroxenos monoclinicos (ver cap. II, pag.42) d_1 y d_2 representan las distancias de los espacios inter-reticulares.

La Escoria IV ha sido calentada a 1,040°C, durante 3 horas. A estas condiciones, ésta se encuentra bien recristalizada. (Ver diagrama N° 10, Fig. 14).

La Escoria XIV ha sido calentada a 900°C durante 3 horas, habiendo ya una buena recristalización. (ver radiograma N° 9_a, Fig. 12). En un segundo ensayo la escoria XIV ha sido calentada a 940°C durante 7 horas. Nesotros vemos en el radiograma N° 9_(b), Fig. 13, que la escoria ha recristalizado mucho mejor; pues, los rayos registrados muestran una mayor intensidad de recristalización.

Nota : El aparato utilizado, ha sido un difractómetro con contador Geiger-Muller, el que registra la curva de la intensidad difractada en función del ángulo 2θ . El método de difracción usado es el método del polvo.

C A P I T U L O II

SINTESIS DE LOS CONSTITUYENTES MINERALOGICOS DE LAS ESCORIAS

SINTESIS DE LOS CONSTITUYENTES MINERALOGICOS DE LAS ESCORIAS

Una vez devitrificada la escoria, es necesario interpretar los radiogramas. Para esto, nosotros hacemos la síntesis de los constituyentes mineralógicos de la escoria, de acuerdo con el análisis mineralógico normal.

Los silicatos son minerales que tienen un punto de fusión elevado. (ver cuadro N° 19). El diópsido, la fersterita y la willemita han sido preparados en el laboratorio, utilizando el CLNa como fundente.

ACCION DE LOS FUNDENTES.-

Los fundentes son materiales que facilitan la fusión de un producto. Ellos son capaces de facilitar la difusión de los iones y de aumentar la solubilidad de los óxidos metálicos.

El CLNa permite a la sílice reaccionar sobre el óxido metálico, a una temperatura más baja que la de su punto de fusión particular. En este caso, el fundente no se combina con los constituyentes, sino que favorece la solubilidad de los óxidos metálicos realizando sobre todo una acción física.

Por ejemplo, el punto de fusión de la willemita es de 1512°C, según el diagrama binario SiO₂-ZnO (Ver Fig. 19). Sin embargo, nosotros lo hemos preparado en el laboratorio, utilizando CLNa, calentando la mezcla a una temperatura de alrededor de 950°C.

CRISOL EMPLEADO.-

Cuando se utiliza el CLNa como fundente, es necesario utilizar un crisol de platino. El crisol de porcelana puede ser atacado por el CLNa.

En este capítulo, nosotros hacemos un estudio de cada mineral e lo que respecta a los métodos de preparación y a las propiedades importantes del silicato. Los silicatos preparados, son en seguida analizados por el método de difracción de los rayos X.

Tendremos de esta manera, los radiogramas de los constituyentes mineralógicos.

I - LOS ORTOSILICATOS DE MAGNESIO, FIERRO Y ZINC

A) - LA FORSTERITA. - $\text{SiO}_4 \text{Mg}_2$

a) Preparación. - Lechartier obtuvo olivinos puramente magnesianos, haciendo reaccionar en un crisol de grafito SiO_2 y MgO , en cantidades convenientes (1 mol de $\text{SiO}_2 + 2$ moles de MgO). Él utilizó como fundente el cloruro cálcico. (6).

Ebelmen la ha preparado por fusión de una mezcla de 6 gr. de ácido bórico, 4, 5 gr. de sílice y 6 gr. de magnesia, seguida de un tratamiento al ácido clorhídrico llevado a frío (6).

Sabatier y Degueldre, prepararon también la forsterita.

Nosotros hemos seguido, en el laboratorio, más o menos el método de Lechartier. Según :

Una mezcla de 0,6 gr. de sílice, 0,8 gr. de magnesia y 3,6 de ClNa fueron calentadas en un horno "Mecker" durante 2 horas a una temperatura superior a los 900°C .

La reacción es la siguiente :



El producto obtenido fué en seguida lavado y filtrado, a fin de eliminar el ClNa , después secado, y luego analizado por el método de difracción de los rayos X. Este análisis nos da el radiograma N° 3.

b) Propiedades Estructurales. - La forsterita es un olivino puramente magnesiánico que tiene la fórmula $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$. es un ortosilicate; pues, una molécula de SiO_2 está asociada a dos moléculas de base. Su estructura es la de un silicate a tetraedros idé-

pendientes, donde las valencias libres de los oxígenos son saturadas por Mg^{++} . Según :

(Mg⁺²)

La forsterita cristaliza en el sistema ortorrómbico y sus parámetros son los siguientes:

$$a = 4.765 \text{ \AA} \quad b = 10.230 \text{ \AA} \quad c = 5.997 \text{ \AA}$$

Las fichas A, S, T, M. dan los valores de las distancias reticulares correspondientes a cada rayo: (d en Å).

Cuadro N° 12

| λ/λ_1 | d (h, k, l) | θ en $K\alpha$ | 2 θ en $K\alpha$ |
|---------------------|-------------|-----------------------|-------------------------|
| | 1.75 | 33° 36' | 67° 12' |
| I | 2.52 | 22° 42' | 45° 24' |
| I | 2.46 | 23° 09' | 46° 18' |
| 0.8 | 2.77 | 20° 21' | 40° 42' |
| 0.8 | 2.27 | 25° 18' | 50° 30' |
| 0.7 | 3.89 | 14° 24' | 28° 48' |
| | 5.10 | 10° 56' | 21° 42' |
| | 3.49 | 16° 06' | 32° 12' |
| | 1.50 | 40° 12' | 80° 24' |
| | 1.48 | 40° 50' | 81° 40' |

Nosotros hemos encontrado, con la ayuda de una tabla de conversión, los ángulos de Bragg correspondientes a estas distancias reticulares, para la radiación $K\alpha$ del Fe

($K\alpha$ del Fe = 1.932 Å)

B - LA FAYALITA .- $\text{SiO}_4 \text{Fe}_2$

a) Preparación.- Gorgeu obtuvo la fayalita calentando una mezcla de cloruro de hierro bivalente y de sílice con una mezcla de hidrógeno y vapor de agua (6).

B.A. Baldwin reprodujo la fayalita haciendo reaccionar SiO_2 y óxido ferroso en una atmósfera neutra. El óxido ferroso fue preparado por calentamiento del óxido férrico con hierro carbonilo, en atmósfera de Azogue (7).

Rieke, Hoffman y Steff han estudiado la temperatura de formación de los silicatos ferro-cálcicos. (9)_a.

Ruger concluye que, entre 900°C a 1,200°C, no hay formación de silicatos (9a).

Hoffman y sus colaboradores han obtenido la fayalita, haciendo reaccionar sílice, cal y FeO en atmósfera de azogue. (8)_a.

b) Propiedades Estructurales.-

La fayalita es un ortosilicato de hierro. Tiene la estructura de silicatos con grupos(SiO_4) independientes. Las 4 valencias libres se saturan con $2Fe^{+2}$. En todos los casos, para los ortosilicatos, los átomos de O están de tal modo apilados que, considerados ellos solos, forman un empaquetamiento denso de esferas

Su fórmula química es : $SiO_2 \cdot 2FeO$. Una molécula de SiO_2 (ácida) se asocia con 2 moléculas de FeO.

La fayalita cristaliza en el sistema ortorrómbico. Sus parámetros son :

$$a = 4.28 \text{ \AA} , \quad b = 10.48 \text{ \AA}$$

Las fichas A. S. T. M. nos dan los valores de las distancias reticulares correspondientes a cada rayo difractado (d en \AA).

| I/I_I | Cuadro N° 13 | | $2\theta_{Fe K\alpha}$ |
|---------|--------------|----------------------|------------------------|
| | $d(h,k,l)$ | $\theta_{FeK\alpha}$ | |
| I | 2.85 | 16° 51 | 39° 42 |
| I | 1.76 | 33° 18 | 66° 36 |
| I | 3.71 | 15° 06 | 30° 12 |
| | 3.07 | 18° 22 | 36° 44' |
| | 2.45 | 23° 15 | 46° 30 |
| | 2.40 | 23° 45 | 47° 30 |
| | 2.29 | 25° 00 | 50° 00 |
| | 2.03 | 28° 24 | 56° 48 |
| | 1.53 | 39° 54 | 79° 48 |

Nosotros los hemos convertido en ángulos de Bragg.

C-) LA WILEMITA

a) Preparación.-

H. Sainte - Claire Daville prepararon la wilemita haciendo reaccionar : vapores de fluoruro de silicio y ácido fluorhídrico con el óxido de zinc, llevado al rojo cereza.

Daubrée lo obtiene haciendo reaccionar el óxido de zinc con el cloruro de silicio (6).

Bunting, Jauder, Riehl y Pabst obtuvieron en todo momento el ortosilicato de zinc, calentando una mezcla de óxido de zinc y de sílice, en proporciones, sea para formar el ortosilicato o sea para formar el metasilicato (9b).

Nosotros lo hemos preparado en el laboratorio haciendo reaccionar la SiO_2 con el ZnO en presencia del $ClNa$ como fundente. Según :

Una mezcla de 0.3 g. de sílice, 0.81 g. de óxido de zinc y 3 g. de $ClNa$ es calentada en un horno Mecker, a una temperatura de por lo menos $900^\circ C$, durante 2 horas.

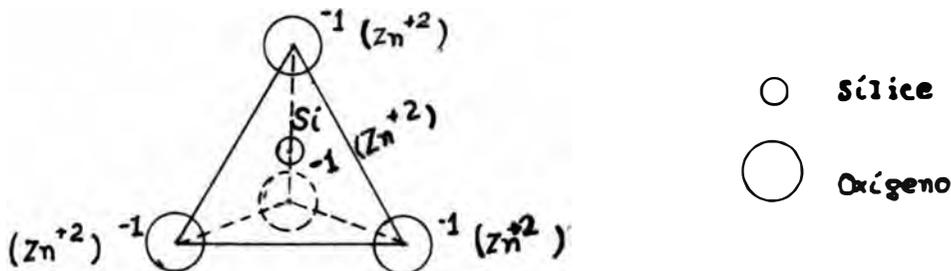
La reacción química es la siguiente :



El producto obtenido es enseguida lavado, secado y analizado por difracción de rayos X. El radiograma obtenido indica la presencia de la wilemita. (las 2 formas: α y β). Ver el radiograma N° 4.

b) Propiedades Estructurales.-

La wilemita es un silicato de zinc. Su estructura es, al igual que la fayalita, de un silicato con grupos SiO_4 independientes, los cuales tienen un átomo de sílice en el centro, saturado por 4 oxígenos. Las valencias libres de los oxígenos son saturadas por 2 átomos bivalentes de zinc. (Zn^{+2}).



Su fórmula química es $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ZnO}$. En la que una molécula de SiO_2 (ácido) se asocia con 2 moléculas de ZnO .

La wilemita cristaliza en el sistema romboédrico, según Pascal y H. Buttgenbach. O en el sistema exagonal, según Schulze, Stelzner y H. Sainte-Claire Deville.

Se conocen 3 formas alotrópicas para este silicato: la forma estable (wilemita α), y también 2 formas inestables llamadas β y γ .

Las fichas A. S. T. M. muestran los valores de las distancias reticulares para la wilemita α y β (d en Å).

Quadro N° I4

| I/I _I | Wilemita | | | Wilemita θ | | | |
|------------------|----------|-----------------------------|------------------------------|-------------------|----------|-----------------------------|------------------------------|
| | d(h,k,l) | $\theta_{\text{Fek}\alpha}$ | $2\theta_{\text{Fek}\alpha}$ | I/I _I | d(h,k,l) | $\theta_{\text{Fek}\alpha}$ | $2\theta_{\text{Fek}\alpha}$ |
| I | 1,42 | 43° 00' | 86° 00' | I | 2,81 | 20° 09' | 40° 18' |
| I | 2,84 | 19° 54' | 39° 48' | I | 2,61 | 21° 45' | 43° 30' |
| | 2,63 | 21° 33' | 43° 06' | | 3,44 | 16° 18' | 32° 36' |
| | 2,32 | 24° 39' | 49° 18' | | 1,86 | 31° 21' | 62° 42' |
| | 1,85 | 31° 32' | 63° 04' | | 2,30 | 24° 54' | 49° 44' |
| | 3,49 | 16° 06' | 32° 12' | | 6,84 | 8° 07' | 16° 14' |
| | 1,35 | 45° 48' | | | 4,03 | 13° 54' | 27° 48' |

2 - LOS PIROXENOS

Nosotros estudiaremos los piroxenos ferro-magnesianos y cálcicos, de una manera especial. Enseguida haremos mención de algunos otros que pueden igualmente interesarnos.

A - EL DIOPSIDO. - (Si₂O₆) Ca, Mg

a) - Preparación. -

Daubrée preparó el diópsido, por calentamiento al rojo sombra durante algunas semanas, de un vidrio verde lleno de agua (6)

Lechartier obtuvo el diópsido, por fusión, de una mezcla de sílice, óxido de calcio y óxido de magnesio, con un cloruro.

Nosotros hemos utilizado en el laboratorio el método de Lechantier. Es decir :

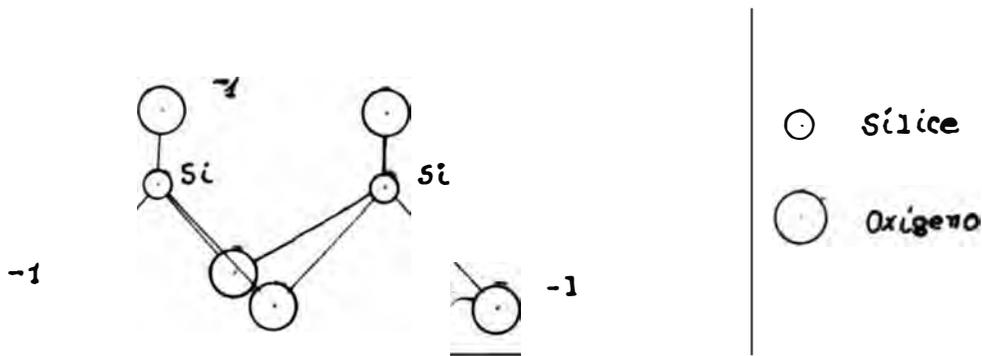
Una mezcla de 0.6 g. de SiO₂, 0.28 g. de CaO , 0.2 g. de MgO y 3 g. de ClNa, ha sido calentada a una temperatura algo superior a los 900°C en un horno Mecker, durante 3 horas. La reacción es la siguiente :



El producto es enseguida lavado, secado y analizado por la difracción de los rayos X. El radiograma nos da los 3 rayos más importantes del diópsido. (Ver el radiograma N° 6)

b) Propiedades Estructurales. -

El diópsido es un piroxeno, cuya estructura está compuesta de tetraedros a cadena abierta $n.SiO_3$. Estas cadenas están unidas lateralmente por Mg y Ca.



Su fórmula química es : $2SiO_2(Ca, Mg) O$. Es decir, que una molécula de sílice se combina con una molécula de base.

El diópsido cristaliza en el sistema monoclinico, y se caracteriza por la entrada de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} en la red cristalográfica. Sus parámetros son :

$$a = 1,092, \quad b = 1, \quad c = 0.589. \text{ Las}$$

fichas A.S.T.M. dan los valores de las distancias reticulares en A° .

Cuadro N° 15

| I/I_1 | $d(h,k,l)$ | $\theta_{Fe_{K\alpha}}$ | $2\theta_{Fe_{K\alpha}}$ |
|---------|------------|-------------------------|--------------------------|
| I | 3.00 | 18° 51 | 37° 42 |
| I | 2.52 | 22° 36 | 45° 12 |
| I | 1.62 | 36° 42 | 73° 12 |
| I | 1.66 | 35° 36 | 71° 12 |
| 0.5 | 3.26 | 17° 16 | 34° 32 |
| 0.5 | 2.128 | 27° 05 | 54° 10 |
| 0.2 | 2.210 | 26° 06 | 52° 12 |

B -) LA HEDEMBERGITA. - $(Si_2O_6) Ca, Fe$.

a) Preparación. - Lechartier preparó la hedembergita por fusión de sus elementos, empleando el cloruro de calcio (6).

b) Propiedades Estructurales. -

La hedembergita es un metasilicato monoclinico, de calcio y fierro. Su estructura es de tetraedros a cadena abierta $n.SiO$.

La fórmula química es : $2\text{SiO}_2 \cdot \text{O} (\text{Ca}, \text{Fe})$, o sea, que una molécula de base es saturada por otra de SiO_2 .

La hedembergita, al igual que el diópsido, cristaliza en el sistema monoclinico.

Las fichas A.S.T.M. no muestran los valores de las distancias reticulares de la hedembergita. Sin embargo, es sabido, que la hedembergita tiene la misma estructura que el diópsido, en el que ha habido un reemplazamiento de Mg por Fe; y el mismo sistema de cristalización.

C- LA AUGITA.- $(\text{SiAlO}_6) \text{Ca} (\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Zn})$

a) Preparación.- Mitscherlich ha señalado la formación de Augita en las escorias de los hornos de tratamiento de cobre, de Fahlun (6).

Lechartier lo obtuvo por fusión de sus elementos, en presencia del cloruro de calcio (6).

Fouqué y Michel Leiry constataron que la augita se hace estable entre los productos de fusión ígnea de los elementos de las recas (6).

b) Propiedades Estructurales.-

La augita tiene la misma estructura que el diópsido y la hedembergita. Es decir, de tetraedros dispuestos en cadenas abiertas; en donde ha habido reemplazamiento parcial de Si^{+4} por Al^{+3} . La augita fija igualmente : fierro, calcio, magnesio, zinc. (Ver los valores de los radios iónicos del Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , y del Zn^{+2} , en la página N°22).

La augita está representada por la fórmula :

$(\text{SiAlO}_6) \text{Ca} (\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Zn})$. Cristaliza en el sistema monoclinico, y sus parámetros son los siguientes :

$$a = 1.092 \quad b = 1 \quad c = 0.589$$

Las fichas A.S.T.M. muestran los valores de las distancias reticulares :

| I/I_1 | $d(h,kl)$ | $\Theta_{Fe_{k\alpha}}$ | $2\Theta_{Fe_{k\alpha}}$ |
|---------|-----------|-------------------------|--------------------------|
| I | 2.98 | 18° 57' | 37° 54' |
| I | 2.52 | 22° 36' | 45° 12' |
| I | 1.62 | 36° 42' | 73° 24' |
| | 1.071 | 64° 42' | 129° 24' |
| | 2.120 | 27° 05' | 54° 10' |
| | 1.412 | | |

Nosotros hemos convertido las distancias reticulares en ángulos de Bragg.

D) 2SiO₂ - CaO - ZnO.-

Hemos estudiado si el ZnO, el CaO y el SiO₂ pueden formar un producto de fórmula Si₂O₆ X' X". Es decir, si ellos pueden dar formación a un piroxeno monoclinico.

a) Preparación.-

Una mezcla de 0.9 g. de SiO₂, 0.42 g. de CaO, 0.61 g. de ZnO y 5.00 g. de CLNa, ha sido calentada a 940°C, en un horno eléctrico, durante 3 horas. La mezcla funde. El enfriamiento debe ser lento, a fin de dar al sistema el tiempo necesario para una buena cristalización del silicato.

El producto así obtenido es lavado con el objeto de eliminar el CLNa, luego es secado y analizado por el método de difracción de los rayos X. (Ver diagrama N° 7a).

El producto es nuevamente calentado a una temperatura de alrededor de 840°C, durante 2 horas, con el objeto de mejorar la recristalización antes de analizarlo nuevamente por difracción de los rayos X. (Ver radiograma N° 7b).

b) Interpretación del radiograma (N° 7a,7b).-

El radiograma 7(b) muestra una mejor cristalización del producto. Este radiograma presenta 2 rayos a

$2\Theta_{Fe_{k\alpha}} = 37^\circ 48'$
 $2\Theta_{Fe_k} = 34^\circ 32'$

los cuales corresponden a las distancias reticulares que pertenecen a la estructura del diópsido. Este no quiere decir, sin embargo, que estemos en presencia de un piroxeno monoclinico de zinc y calcio.

3-) INTERPRETACION DEL RADIOGRAMA DE LAS ESCORIAS RECRISTALIZADAS

Una vez devitrificada la escoria, es necesario interpretar los radiogramas.

El análisis, por difracción de los rayos X, de las escorias recristalizadas (estudiadas en el capítulo I) da los radiogramas siguientes :

Radiograma N° 8 para la escoria II

Radiograma N° 10 para la escoria IV

Radiograma N° 9_(a), 9_(b) para la escoria XIV

Las fichas A.S.T.M. dan los valores de las distancias reticulares (d) para todas las fases del diagrama ternario CaO-FeO-SiO que son susceptibles de encontrarse en la escoria. Este es una primera interpretación de los radiogramas N° 11, N° 12 y N° 13; es decir, de las escorias II, IV y XIV.

Este estudio nos autoriza a decir que nos encontramos en presencia de la fase de piroxenos monoclinicos (augita, diópsido, hedenbergita, etc.).

Por comparación de los radiogramas de los constituyentes mineralógicos (obtenidos por síntesis) con los radiogramas de las escorias recristalizadas, y con la ayuda de las fichas A.S.T.M. nos permite establecer el cuadro siguiente :

Cuadro N° 17(a)

| Silicates | Escoria <u>II</u> | Escoria <u>IV</u> | Escoria <u>XIV</u> |
|-----------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Fase de | | | |
| Piroxenos | Si | Si | Si |
| Monoclinicos | | | |
| Fase de | Difícil de | Difícil de | Difícil de |
| Olivinos ferro- | precisar | precisar | precisar |
| magnesianos | | | |
| Fase | No | Difícil de | Si |
| Wilemita | | precisar | |

Es decir, que hay en las escorias II, IV y XIV la presencia de la fase de piroxenos monoclinicos. En efecto, ha sido demostrado por muchos investigadores que el Diópsido, la hedembergita augita $(Si_2O_6)Ca(Fe, Mg, Al, Zn)$ son capaces de dar formación a una solución sólida. Osea que, si tenemos en las redes de piroxenos la presencia de los iones: Ca^{+2} , Fe^{+2} , Al^{+2} , será muy difícil encontrar el diópsido separado de la hedembergita, y éste de la augita; en cambio, es normal encontrarlos, bajo la forma de una solución sólida en la fase de piroxenos monoclinicos. Nosotros vemos en los radiogramas N° 11, N° 12 y N° 13 los rayos característicos de los piroxenos monoclinicos. (Diópsido, $Si_2O_6(Ca, Mg)$ hedembergita $Si_2O_6(Ca, Fe)$, augita).

Por otro lado, la fersterita y la fayalita son también capaces de dar formación a soluciones sólidas, debido a que ellos son minerales isomorfos. Es decir, que cristalizan en el mismo sistema cristalográfico (ortorrómbico) y los cationes Mg^{+2} y Fe^{+2} , tienen un radio iónico vecino. La presencia de esta solución sólida ha sido difícil de precisarla en los radiogramas.

Con el objeto de ver si el óxido de zinc, en la escoria, da formación a un ortosilicato de Zn, que se encuentra fuera de la fase de la solución sólida de olivinos ferro-magnesianos hacemos

la comparación del radiograma de la wilemita (preparada per sin tesis) con el radiograma de la escoria XIV recristalizada. Esta comparación nos muestra que hay formación de la fase wilemita en la escoria XIV.

La posibilidad de formación de wilemita en la escoria II es descartada, porque el análisis químico no muestra la presencia de ZnO en la escoria II (Ver cuadro N° 4).

La formación de la wilemita en la escoria IV es difícil de precisar. Pero, sabemos, sin embargo, que esta escoria tiene una ley menor en ZnO que la escoria XIV. O sea que podemos concluir que el ZnO da formación a otra fase (wilemita). Lo que es normal; pues la wilemita cristaliza en el sistema romboédrico, mientras que la forsterita y la fayalita cristalizan en el sistema ortorrómbico.

Y, después de aquello, vemos que el análisis mineralógico normal ha sido verificado por el método de la difracción de los rayos X.

CAPITULO III

FUSIBILIDAD DE LAS

ESCORIAS INDUSTRIALES

I) ESTUDIO DEL DIAGRAMA TERNARIO $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$

El sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ ha sido estudiado desde un punto de vista mineralógico y de fusibilidad, por muchos investigadores. Ellos han estudiado la repartición de las isotermas, en el diagrama ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$, después de haber determinado los puntos de fusión de diferentes mezclas de CaO , SiO_2 y FeO .

La dificultad que siempre se ha presentado, ha sido la de trabajar con un óxido ferroso puro (FeO). Ellos se vieron en la obligación de calentar las mezclas en atmósfera neutra.

Kern (8,b) estudiando el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ encontró un solo punto eutéctico a $1,120^\circ\text{C}$, para una escoria de composición química :

| | |
|----------------|------|
| SiO_2 | 39 % |
| CaO | 16 % |
| FeO | 45 % |

Wejnarth (8,b) haciendo un estudio del mismo sistema, encontró 3 puntos de fusión mínima :

3 FeO . 1 CaO . 2 SiO_2 fundiendo a $1,098^\circ\text{C}$.

5 FeO . 3 CaO . 6 SiO_2 fundiendo a $1,025^\circ\text{C}$.

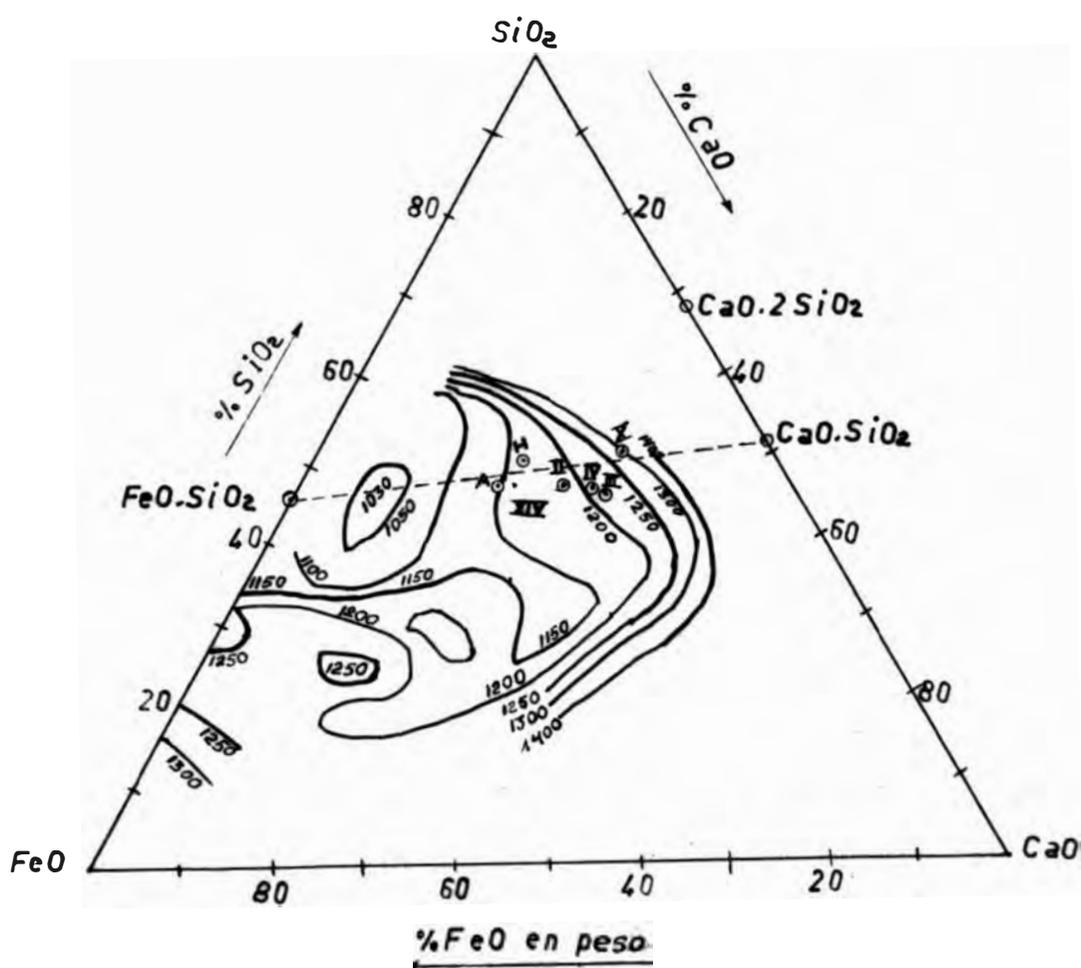
FeO . 1 CaO . 2 SiO_2 fundiendo a 980°C .

Este estudio es muy importante, en lo que interesa a nuestro estudio, porque él encuentra un punto de fusión mínima a 980°C , correspondiente a la composición de la hedembergita (FeO . CaO . 2 SiO_2).

Dietrich (8,b) muestra que en el diagrama $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$, la línea de unión de la fayalita con el ortosilicato de calcio corresponde a la de una serie de cristales mixtos a punto de fusión mínima. La línea $3\text{FeO}.2\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}.2\text{SiO}_2$ presenta una inmiscibilidad al estado sólido con eutéctico binario; él encuentra un punto de fusión mínima a 900°C , para una escoria de composición $\text{CaO}.3\text{FeO}.2\text{SiO}_2$.

Heffner (8,b) ha estudiado la influencia del índice de la escoria sobre la temperatura de fusión. Él concluye que las es-

Sistema $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$.



(Hoffman)

Scorias al estudio, llevando al 100%: $\frac{\% \text{SiO}_2}{\% (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{PbO}) + \% \text{FeO}}$.

corias de índice I, con una relación $\text{CaO}/\text{FeO} = 0,5$, son las mejores, en cuanto a fusibilidad y fluidez.

Hoffman, como resultado de sus estudios del diagrama $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$, encuentra un eutéctico, fundiendo a $1,030^\circ\text{C}$, de la siguiente composición química :

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 &= 45 \% \\ \text{CaO} &= 10 \% \\ \text{FeO} &= 45 \% \end{aligned}$$

Nosotros utilizaremos el diagrama construido por Hoffman (Diagrama extraído del trabajo de fin de estudios de M. Francois), a fin de obtener una serie de puntos de fusión para las escorias II, III, IV, X y XIV, como fruto de una serie de suposiciones.

En efecto, en primer lugar hemos llevado a 100 % la suma del % $\text{SiO}_2 + \% \text{FeO} + \% (\text{CaO} + \text{g} + \text{PbO})$; sin tener en cuenta la cantidad del ZnO y del Al_2O_3 , y después de haber asimilado el $(\text{MgO} + \text{PbO})$ al CaO . En segundo lugar, nosotros hemos llevado a 100 % la suma de % $\text{SiO}_2 + \% \text{CaO} + \% \text{FeO}$; sin tener en cuenta el % Al_2O_3 , % ZnO , % MgO y % PbO . El CaO y el MgO funden a una temperatura de $2,500^\circ\text{C}$.

Las escorias II, III, IV, X y XIV son extraídas del cuadro N° 4. Éstas tienen la siguiente composición química:

| Escorias | | | | | | | |
|--------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Estudiadas | SiO_2 | Al_2O_3 | FeO | CaO | MgO | ZnO | PbO |
| Escoria <u>II</u> | 42.10 | 6.70 | 21.84 | 16.98 | 5.70 | | 3.52 |
| Escoria <u>III</u> | 40.05 | 4.39 | 18.30 | 23.00 | 4.98 | 4.46 | 1.75 |
| Escoria <u>IV</u> | 36.80 | 5.95 | 16.96 | 17.39 | 4.93 | 12.06 | 3.26 |
| Escoria <u>X</u> | 45.25 | 6.59 | 14.64 | 21.16 | 5.25 | 2.17 | 2.87 |
| Escoria <u>XIV</u> | 32.60 | 5.72 | 20.91 | 7.48 | 5.16 | 24.23 | 2.09 |

I) Si llevamos a 100 % la suma de $\text{SiO}_2 + \text{FeO} + (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{PbO})$

Para la escoria II : I,150°C

Para la escoria IV : I,172°C

Para la escoria XIV : I,080°C

2)- Influencia del Oxido de Zinc

La influencia del óxido de zinc sobre la fusibilidad y la temperatura de ablandamiento de las escorias ferro-cálcicas, no han sido bien establecidas. Hay una serie de hipótesis, como resultado del reemplazamiento del CaO por el ZnO, y del comportamiento a la fusión de las escorias que no contienen zinc y de aquellas que contienen zinc en diferentes proporciones.

Zitz (8,c) ha estudiado el comportamiento del ZnO sobre la fusión de un cierto número de mezclas de $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Él observa la influencia de la ferrita cálcica sobre la formación de la escoria zincífera. Sus experiencias demostraron el aumento del intervalo según Zitz, que separa el comienzo y el final de la fusión, con el aumento del ZnO. Este aumento es del orden de 100° con relación a aquel de la escoria de la misma composición pero que no contiene zinc.

Ha sido demostrado que el ZnO hace a la escoria viscosa.

Gilard (I,c) dice, a partir de los estudios de Hoffman, que se observa una serie de elevaciones y depresiones de la temperatura de ablandamiento entre I,150°C y I,200°C. Se ha encontrado, igualmente, que las escorias ferro-cálcicas, que contienen al mismo tiempo el óxido de magnesio y el óxido de zinc, tienen temperaturas de ablandamiento más bajas que las otras escorias.

En cuanto al reemplazamiento del CaO por el ZnO, Hoffman concluye que hay una serie de disminuciones y elevaciones, alternadas, del punto de fusión. La temperatura continúa disminuyendo, hasta cuando el ZnO llega a reemplazar 12,5 % del CaO; después de lo cual la temperatura de fusión comienza a aumentar.

Herace Tarp Maun (8,d) después de estudiar los reemplazamientos de SiO_2 , FeO y CaO por ZnO, concluye que habrá una dis-

minución del punto de fusión de la escoria hasta un 10 % de ZnO.

Para un contenido mayor de 10 % en ZnO, la temperatura de fusión comienza a elevarse.

ENSAYO EN EL LABORATORIO.-

"Cálculo del Punto de fusión del Producto $2SiO_2-ZnO-CaO$ ".

El ensayo es hecho utilizando:

Aparato: Microscopio a punto de fusión. Este aparato está provisto de una cámara y de una pantalla de observación que permite seguir y registrar, en función de la temperatura, las variaciones de forma de un cubito de la muestra. De esta manera, se pueden observar las dilataciones, contracciones y fusión de la muestra durante el calentamiento.

Muestras: El producto obtenido, durante la síntesis, es molido y enseguida moldeado, tomando la forma de un pequeño cubo de 6 cm. de arista.

La intensidad de la corriente en el aparato es elevada lentamente, hasta aproximadamente 10 Amp., y mantenido luego en este amperaje.

Durante la elevación de la temperatura en la cámara de calentamiento, se observan las siguientes transformaciones del pequeño cubo :

- 1- Entre 25° y 800°C, hay una pequeña contracción del cubo. alrededor de 800°C, las esquinas superiores comienzan a redondearse ligeramente.
- 2- Alrededor de 875°C, la contracción es más fuerte pero el cubo conserva, a pesar de todo, las caras laterales cuadradas.
- 3- Entre 875°C y 900°C, no hay ningún cambio importante de contracción ni de forma.
- 4- Alrededor de 950°C, el redondeamiento de las aristas se acentúa. A 960°C, se observa que las esquinas están completamente redondeadas, y se puede decir que la fusión está muy próxima.
- 5- A partir de 980°C, la fusión comienza.

6- A 1,010°C, se observa que la muestra tiene la forma de una media luna. En este momento, se puede decir que la escoria funde.

7- A 1,030°C, la fusión ha terminado.

El producto, una vez frío, toma una coloración gris-clara con pequeños puntos azules.

Las fotografías tomadas durante el calentamiento de la escoria, nos permite construir la curva de la Fig. N° 16 (pag.).

Para el efecto hemos colocado la relación ($\frac{h}{b}$) de la altura del cubo a su base, en función de la temperatura.

Este diagrama muestra que para esta escoria, el intervalo entre la temperatura de ablandamiento y el fin de la fusión es alrededor de 100°C.

La fusión de la escoria se desenvuelve muy lentamente, al parecer influenciada por la presencia del ZnO. Esta escoria tiene el análisis químico siguientes:

$$\text{SiO}_2 = 46.60 \%$$

$$\text{ZnO} = 31.60 \%$$

$$\text{CaO} = 21.70 \%$$

Si consideramos todo el ZnO como FeO (punto A, Fig.15), según el diagrama ternario SiO₂-FeO-CaO de Hoffman esta escoria debería tener un punto de fusión de 1,150°C. Es cierto, en este caso particular, que la escoria zincífera tiene un punto de fusión mas bajo que aquella que no contiene zinc; es decir, que aquella de composición química :

$$\text{SiO}_2 = 46.60 \%$$

$$\text{FeO} = 31.60 \%$$

$$\text{CaO} = 21.70 \%$$

Los cálculos del punto de fusión de las escorias al estudio (II, IV, XIV), utilizando el microscopio a punto de fusión, serán efectuados en el siguiente artículo de este capítulo (art.4, cap. III). Aquí nosotros nos limitamos a examinar la influencia del ZnO sobre la fusión de las escorias al estudio.

Tomando como base las curvas la Fig.23 y las fotografías

de la Fig.22, para las escorias II, IV y XIV, podemos concluir :

La caída de la curva ($\frac{d}{b}, T$), para la escoria II es rápida, cuando la temperatura de calentamiento llega a ser igual a la temperatura de ablandamiento. En este caso, el tiempo de fusión es corto y el intervalo de temperatura entre el comienzo y el final de la fusión es del orden de 5°C . Se sabe que esta escoria no contiene ZnO ; de aquí la caída brusca de la curva.

En la misma figura 23, las curvas para las escorias IV, XIV y el producto $2\text{SiO}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{CaO}$. tienen una caída lenta. El intervalo entre el comienzo y el final del ablandamiento es grande, y la fusión es lenta. Se ve que el intervalo de temperatura es variable de una escoria a la otra.

La escoria XIV tiene una caída aún más lenta. Aquí, el ablandamiento y la fusión se realizan muy lentamente. El intervalo de fusión puede ser estimado del orden de 50°C . Se sabe que esta escoria tiene una ley en ZnO de 24.23 %.

Durante el estudio de la fusión del producto $2\text{SiO}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{CaO}$ (Ver pag. 53), hemos estimado el intervalo entre la temperatura de ablandamiento y el final de la fusión, del orden de 100°C .

Por lo tanto, podemos concluir que la presencia del ZnO en la escoria aumenta el intervalo de fusión, aumentado su viscosidad

3)- PUNTO DE FUSION DE LOS CONSTITUYENTES MINERALOGICOS

A) FORSTERITA :

El sistema $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ fue estudiado por N.L.Bowen y Olaf Anderson (I,d), quienes establecieron el diagrama de la Fig 17. Este diagrama muestra la formación del ortosilicato de magnesio (SiO_4Mg_2) fundiendo en forma congruente (en una forma estable, teniendo las características de un cuerpo puro) a $1,890^{\circ}\text{C}$.

Según este diagrama hay separación de la forsterita primaría entre 1577 y 1557°C , de una masa fundida correspondiente a la cline-enstatita. La cline-enstatita se transforma de forma incongruente (en una forma inestable) a 1557°C .

B)- FAYALITA :

El sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ ha sido estudiado por muchos investigadores. A saber :

Bowen y J.F.Schairer (10) han establecido el diagrama de la Fig.18. Este diagrama muestra la formación del ortosilicato de hierro (SiO_4Fe_2), fundiendo en forma congruente a $1,200^\circ\text{C}$. Las curvas punteadas muestran que la solubilidad de los líquidos, el uno en el otro, aumenta con la temperatura. Se observa, igualmente, la existencia de dos puntos eutécticos.

Herty y Fitterer (9,a) han obtenido un diagrama para el sistema FeO-SiO_2 midiendo las temperaturas del comienzo de la fusión y de la solidificación de algunas gotas de escoria. Este diagrama muestra que hay formación de fayalita, fundiendo a $1,335^\circ\text{C}$.

Keit y Dammann (9,a) han estudiado, por análisis térmico, sobre escorias que tienen una ley menor de 40 % en sílice. Ellos establecieron un diagrama binario $\text{SiO}_2\text{-FeO}$. El diagrama muestra la formación de fayalita fundiendo a $1,500^\circ\text{C}$. Esta temperatura es muy elevada, si se compara con aquella dada por otros investigadores. Esta diferencia se explica porque Keit y Dammann han empleado, durante sus investigaciones, un hierro con 7% de Fe_2O_3 (8,c).

Wejnarth (8) demuestra, a partir del diagrama $\text{SiO}_2\text{-FeO}$, la existencia de dos compuestos definidos :

el ortosilicato de hierro (SiO_4Fe_2), fundiendo a $1,244^\circ\text{C}$

el metasilicato de hierro (FeO.SiO_2), fundiendo a $1,145^\circ\text{C}$.

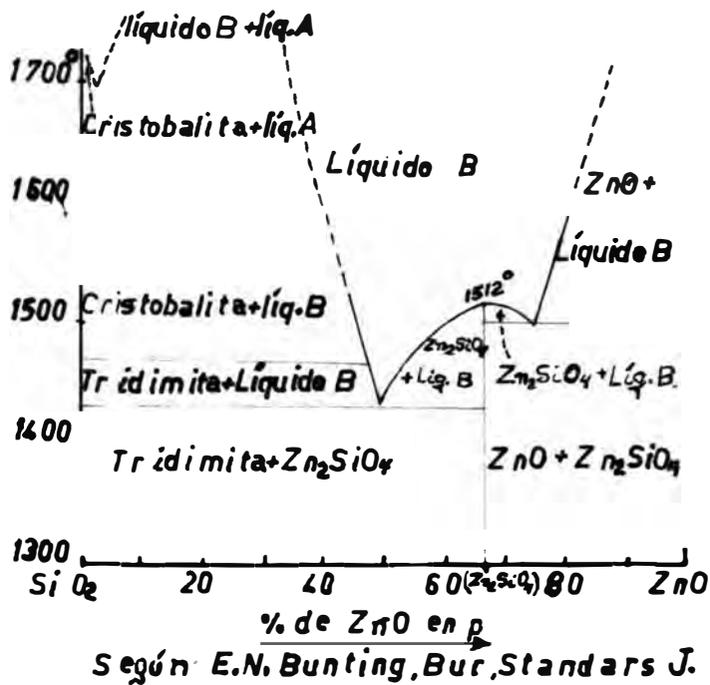
C)- WILEMITA

El diagrama de la Fig.19 muestra la formación de wilemita, fundiendo a $1,512^\circ\text{C}$. (Nosotros hemos extraído este diagrama del libro "Refractories", de Norton, pag.421). Aquí se puede observar, la existencia de dos eutécticos a $1,507^\circ\text{C}$ y $1,432^\circ\text{C}$.

A $1,432^\circ\text{C}$ hay formación de wilemita, tridimita y ZnO .

Sistema SiO_2-ZnO

(Wilemita)



Sistema $CaO-SiO_2-MgO$.

(Diópsido)

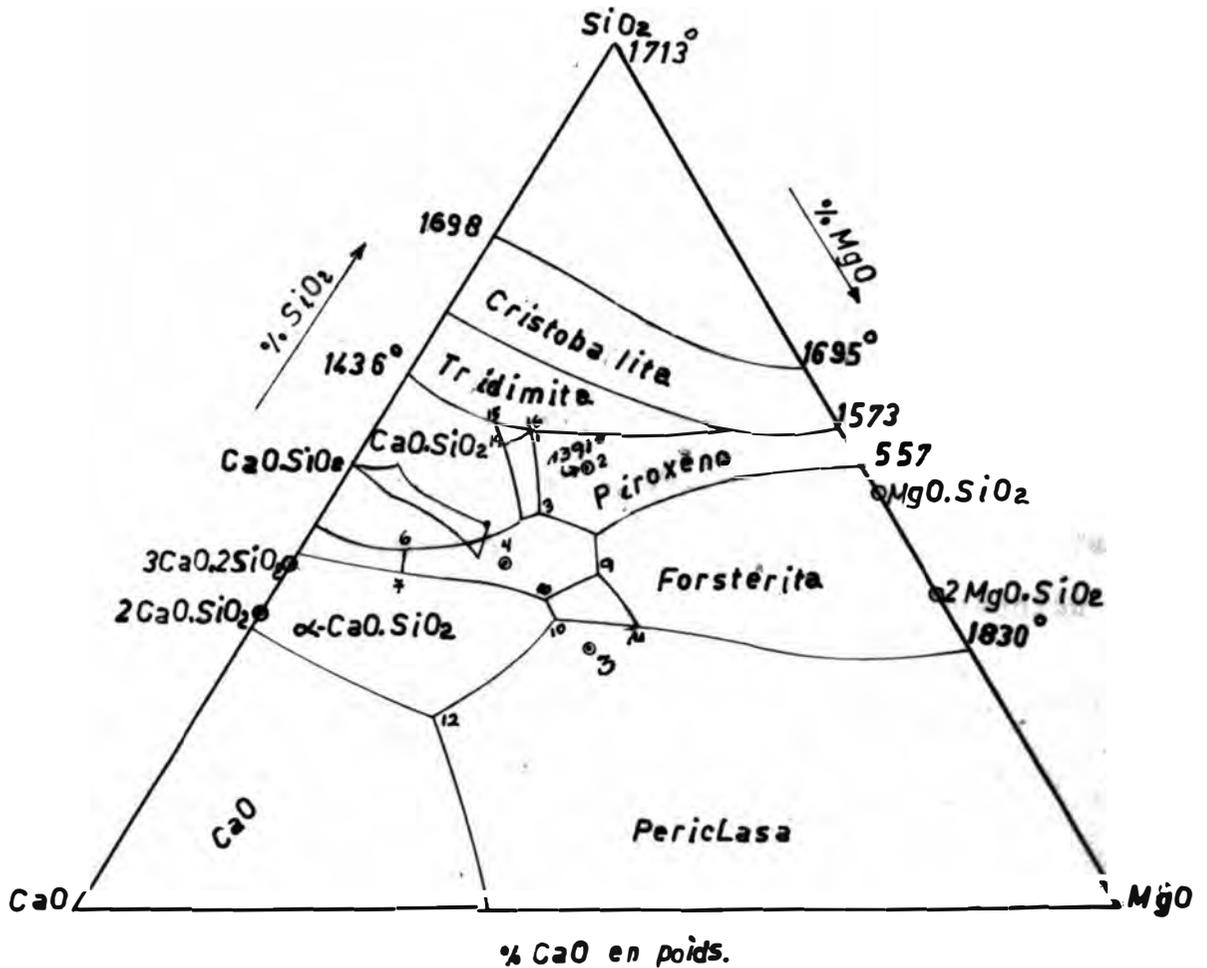


Diagrama según Ferguson y Merwin

Bowen y Fergusson, y Marwin (I,c)

SiO_2 -CaO-MgO, estableciendo el diagrama de la Fig.20. Ellos concluyen que el diópsido funde en forma congruente a una temperatura de $1,391^{\circ}C$.

En este diagrama SiO_2 -CaO-MgO, se pueden observar el siguiente ternarias combinaciones ternarias :

| | |
|----------------|----------------------------|
| diópsido | CaO. MgO. $2SiO_2$ |
| monticelita | CaO. MgO. SiO_2 |
| ackermanita | $2CaO$. MgO. SiO_2 , y |
| la combinación | $5CaO$. $2MgO$. $6SiO_2$ |

B-)HEDEMBERGITA :

La hedembergita es un compuesto esencial de las escorias formadas en el horno water-jackets, de la metalurgia del cobre.

Wejnarth (8,a) dice que hay 3 puntos de fusión mínima en el diagrama SiO_2 -CaO-FeO :

| | | | |
|------|------|----------|------------------------------|
| 3FeO | 1CaO | $2SiO_2$ | fundiendo a $1,098^{\circ}C$ |
| 5FeO | 3CaO | $6SiO_2$ | fundiendo a $1,025^{\circ}C$ |
| FeO | 1CaO | $2SiO_2$ | fundiendo a $980^{\circ}C$. |

Según Wejnarth, este último punto de fusión corresponde al de la hedembergita.

Si nosotros ubicamos, en el diagrama CaO- SiO_2 -FeO establecido por Hoffman, Fig.15), la composición química de la hedembergita : 48.40 % SiO_2 , 22.55 % CaO y 29.05 % FeO ; se ve que este punto ("H") corresponde a una temperatura de $1,155^{\circ}C$. También podemos fijar este punto en el diagrama, por intersección la línea FeO-CaO. $2SiO_2$ con aquella del sistema binario FeO. SiO_2 -CaO. SiO_2 .

Punto de Fusión de los Ortosilicatos

| Minerales | Fórmula | Punto de Fusión |
|------------|-----------------------------|-----------------|
| Forsterita | $\text{SiO}_4 \text{ Mg}_2$ | 1,890°C |
| Fayalita | $\text{SiO}_4 \text{ Fe}_2$ | 1,200°C |
| Wilemita | $\text{SiO}_4 \text{ Zn}_2$ | 1,512°C |

Punto de Fusión de los Metasilicatos

| Minerales | Fórmula | Punto de Fusión |
|--------------|--------------------------------------|---|
| Diópsido | $\text{Si}_2\text{O}_6 \text{ CaMg}$ | 1,391°C |
| Hedembergita | $\text{Si}_2\text{O}_6 \text{ CaFe}$ | 1,155°C (De acuerdo al diagrama de Hoffman) 980°C (Según Wejmarth) |

4)- DOMINIO DE FUSION DE LAS ESCORIAS ESTUDIADAS

Tenemos la intención de estudiar el punto de fusión de las escorias industriales y de explicar la influencia de los constituyentes químicos y mineralógicos, sobre la fusibilidad de las escorias.

El punto de fusión de las escorias al estudio, han sido calculadas en el laboratorio, utilizando el microscopio a punto de fusión.

Nosotros hemos escogido del cuadro 1.º4 (pag.18) un cierto número de escorias, sin tener en cuenta su contenido en ZnO.

Ellas tienen la composición química siguiente :

Cuadro N.º 20

| Escoria | SiO_2 | Al_2O_3 | FeO | CaO | MgO | ZnO | PbO |
|-------------|----------------|-------------------------|-------|-------|------|-------|------|
| Escoria II | 42.10 | 6.70 | 21.84 | 16.98 | 5.70 | | 3.52 |
| Escoria IV | 36.80 | 5.85 | 16.96 | 17.39 | 4.93 | 12.06 | 3.26 |
| Escoria XIV | 32.60 | 5.72 | 20.91 | 7.48 | 5.16 | 24.23 | 2.00 |

Estas escorias forman parte de un grupo de escorias ferre-cálcicas, porque sus principales componentes químicos son :

SiO_2 , CaO , FeO . Pero, ellas contienen además:

el Al_2O_3 ,

el ZnO y PbO ; los cuales influyen en la fusión y la viscosidad de las escorias ferro-cálcicas.

ENSAYO EN EL LABORATORIO :

"Cálculo del punto de fusión de las escorias estudiadas"

Durante los ensayos, nosotros hemos utilizado:

Aparato: microscopio a punto de fusión. (Ver descripción en p .
N° 53)

Muestra: Las muestras utilizadas son muestras de las escorias II, IV, XIV (cuadros 4 y 20). Éstas son, en primer lugar molidas luego moldeadas bajo una forma de un pequeño cubo de 6 mm. de arista.

Los cubitos, así preparados, son introducidos en el horno del microscopio a punto de fusión. Hemos hecho las siguientes observaciones :

Escoria II

- (1) Entre 20°C y 580°C el cubo no cambia de forma.
- (2) Alrededor de 900°C , se observa una ligera dilatación del cubo
- (3) A la temperatura de alrededor de $1,050^\circ\text{C}$, se observa una fuerte contracción del cubo; pero, el punto de fusión está aún lejos de alcanzarse.
- (4) Alrededor de $1,095^\circ\text{C}$, la contracción es mas remarcable, y ya se puede observar un pequeño redondeamiento del vértice izquierdo.
- (5) La muestra continúa cambiando de forma. A $1,110^\circ\text{C}$, se observa un gran aumento de la base del cubo con una disminución, también grande, de la altura. En este momento la muestra está fundiendo.
- (6) Alrededor de $1,115^\circ\text{C}$, la escoria se presenta totalmente redondeada.
- (7) A $1,120^\circ\text{C}$, podemos decir que la escoria II está totalmente fundida.

Escoria IV :

- (1) Entre 20°C y 450°C, no hay ningún cambio de importancia en la forma del pequeño cubo.
- (2) Alrededor de 600°C, se observa una ligera dilación del cubo.
- (3) Entre 850°C y 950°C, el cubo permanece inalterable.
- (4) Alrededor de 980°C, hay una contracción del cubo.
- (5) A 995°C, la contracción es más fuerte. esta contracción continúa uniformemente con la temperatura.
- (6) Alrededor de 1,045°C, las esquinas comienzan a redondearse; lo que continúa hasta una temperatura de 1,055°C.
- (7) Alrededor de 1,060°C, la relación h/b disminuye, por aumento de base y disminución de la altura del cubo.
- (8) Alrededor de 1,070°C, la muestra continúa redondeándose, a pesar de una cierta estabilidad de la temperatura.
- (9) A 1,080°C, la fusión se realiza claramente, con una disminución rápida de la relación h/b .
- (10) A 1,095°C, la escoria IV se encuentra totalmente fundida.

Escoria XIV :

- (1) Entre las temperaturas de 25°C y 500°C, ninguna variación en la forma del cubo es observada.
- (2) Alrededor de 600°C, se observa una ligera dilación del cubo.
- (3) A 1,000°C, el cubo sufre una fuerte contracción y los vértices del cubo comienzan a redondearse fuertemente.
- (4) Entre 1,025°C y 1,030°C, la transformación del cubo es mucho más importante, y hay la impresión de que la fusión se aproxima.
- (5) A 1,060°C, la muestra ha cambiado completamente de forma. Ahora el cubito se encuentra bien redondeado y en plena fusión.
- (6) Entre 1,060°C y 1,080°C, la fusión continúa. La relación h/b se hace muy pequeña.
- (7) A partir de 1,080°C, la fusión es más rápida; la conti__

núa hasta 1,100°C. A 1,100°C la escoria está totalmente fundida.

Tomando como base las fotografías, construimos el cuadro siguiente :

Cuadro N.º 21

| | Temperatura de calentamiento en °C | Relación h/b | Intervale de fusión | |
|-------------------|------------------------------------|----------------|---------------------|--|
| <u>Escoria II</u> | 580°C | 5, 0/6,8 0,735 | | |
| | 900°C | 5, 1/6,8 0,750 | | |
| | 1050°C | 4, 5/6 0,750 | | |
| | 1095°C | 4, 1/5,6 0,732 | | |
| | 1110°C | 3, 9/6,8 0,573 | 1110°C | |
| | 1115°C | 2, 9/8,4 0,345 | 1115°C | |
| <u>Escoria IV</u> | 20°C | 5, 5/6,9 0,798 | | |
| | 450°C | 5, 5/6,9 0,798 | | |
| | 700°C | 5, 7/6,9 0,826 | | |
| | 950°C | 5, 4/6,7 0,806 | | |
| | 980°C | 5, 3/6,6 0,803 | | |
| | 1000°C | 5,15/6,3 0,818 | | |
| | 1010°C | 5,05/6,1 0,829 | | |
| | 1025°C | 4, 9/5,9 0,831 | | |
| | 1040°C | 4, 8/5,8 0,828 | | |
| | 1060°C | 4, 7/5,8 0,810 | 1065°C | |
| | 1070°C | 4, 6/6,4 0,719 | | |
| | 1080°C | 4, 0/7,8 0,513 | | |
| | 1082°C | 1, 7/9,4 0,180 | 1095°C | |
| | <u>Escoria XIV</u> | 20°C | 5, 0/6,2 0,80 | |
| | | 600°C | 5, 1/6,2 0,80 | |
| 1000°C | | 5, 0/6,1 0,82 | | |
| 1025°C | | 4, 5/5,7 0,79 | | |
| 1060°C | | 3, 4/5,8 0,59 | 1060°C | |
| 1100°C | | 1, 8/6,7 0,27 | 1110°C | |

La curva de la Fig.23 es construída, poniendo por ordenada la relación (n/b) y por absisa la temperatura de calentamiento. Estas curvas nos permitirán precisar el dominio de fusión de las escorias II, IV y XIV. A saber :

Escoria II :

- (1) La escoria II comienza a fundir a 1110°C ; y a 1115°C , ella está completamente fundida.

Hemos visto, durante el estudio del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ (Art. 1, Cap.III), que si hacemos 100 % la suma de porcentajes $\text{SiO}_2 + (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{PbO}) + \text{FeO}$, este diagrama da para esta escoria un punto de fusión de 1190°C (Ver pag. 51) lo que se explica por el reemplazamiento de MgO y PbO por el CaO.

- (2) Como resultado de la segunda suposición, es decir, de llevar a 100 % los porcentajes de $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{FeO}$ (Ver pag.52).

Podemos decir : Si se agregan 6.70 kilos de Al_2O_3 , 5.70 kilos de MgO y 3.52 kilos de PbO a una escoria hierro-cálcica compuesta de 42.10 kilos de SiO_2 , 21.84 kilos de FeO y 16.98 kilos de CaO; habrá una disminución del punto de fusión de cerca de 40°C .

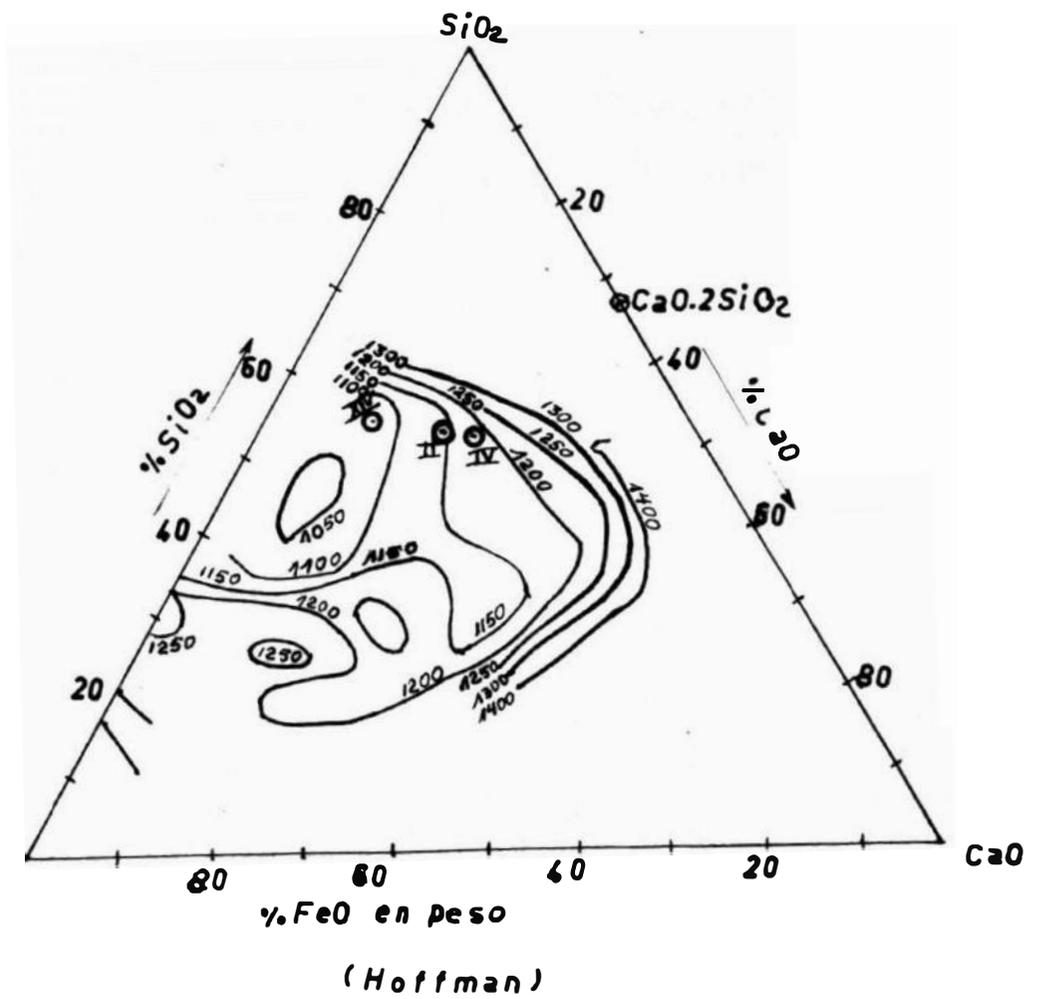
- (3) Ha sido demostrado, por algunos investigadores, que la alúmina no influye sobre la fusibilidad de la escoria cuando

ésta se encuentra en cantidad muy pequeña. Otros estudiosos dicen que cuando CaO es reemplazado por Al_2O_3 en pequeña cantidad, habrá una disminución pequeña del punto de fusión de la escoria.

Escoria IV :

El comienzo de la fusión para la escoria IV ocurre a 1065°C , ésta continúa hasta una temperatura de 1095°C . (Temperatura a la que la fusión ha terminado).

Como resultado de la primera suposición, de llevar a la suma de $\text{SiO}_2 + (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{PbO}) + \text{FeO}$. (Ver pag.51), esta escoria debería tener un punto de fusión de alrededor de 1210°C . Pero



Escorias al estudio, llevando al 100 % $\frac{\%CaO}{100} \cdot \frac{\%SiO_2}{100} \cdot \frac{\%FeO}{100}$.

en este caso nosotros no hemos tenido en cuenta el ZnO y el Al_2O_3 . De aquí, la gran diferencia entre el valor práctico y aquel, fruto de la primera suposición.

Como resultado de una segunda suposición, es decir, de hacer igual a 100 % la suma de $\%SiO_2 + \%CaO + \%FeO$. (Ver pag. 52); podemos decir: si se agregan 5.85 kilos de Al_2O_3 , 4.93 kilos de MgO, 12.06 kilos de ZnO y 3.26 kilos de PbO, a una escoria ferro-cálcica compuesta de 36.80 kilos de SiO_2 , 16.96 kilos de FeO y 17.39 kilos de CaO; habrá una disminución del punto de fusión del orden de $100^\circ C$.

La disminución del punto de fusión de la escoria, en la práctica, es explicada por la presencia del ZnO. Esta escoria tiene una ley en ZnO del 12.06 %. La influencia del Al_2O_3 , en este caso, es despreciable.

Escoria XIV :

La escoria comienza a fundir cerca de los $1,060^\circ C$, y alrededor de $1,110^\circ C$, la escoria se encuentra totalmente fundida.

Para una primera suposición, luego de llevar a 100 % la suma del $\%SiO_2 + \%FeO + \%(CaO + MgO + PbO)$, el diagrama de Hoffmann del sistema $SiO_2-FeO-CaO$ da un punto de fusión de $1,150^\circ C$. (Ver pag. 52). Si suponemos esta escoria formada solamente de SiO_2, FeO y CaO (Ver pag. 52), el diagrama ternario de Hoffmann del sistema $SiO_2-FeO-CaO$ da para esta escoria un punto de fusión de $1,080^\circ C$. Y se puede decir: si se agregan 5.72 kilos de Al_2O_3 , 7.48 kilos de MgO, 24.23 kilos de ZnO, 2.09 kilos de PbO, a una escoria ferro-cálcica compuesta de 32.60 kilos de sílice, 20.91 kilos de FeO y 7.48 kilos de CaO; el punto de fusión de la escoria permanece sin cambio. En este caso, el ZnO agregado equilibra la acción de los otros óxidos ($MgO + Al_2O_3 + PbO$).

Esta escoria posee una ley en ZnO de 24.23 %.

Cuadro Comparativo de los valores prácticos obtenidos en el laboratorio, con aquellos valores resultados de una serie de suposiciones.

Cuadro N° 22

| | Se el dia rama de $100\% \frac{SiO_2}{2} + (CaO + MgO + PbO) + FeO$ (Fig. 15) | $100\% \frac{SiO_2}{2} + CaO + FeO$ (Fig. 24) | Valer Práctico |
|--------------------|---|--|--------------------|
| Escoria <u>II</u> | 1,190°C | 1,150°C | 1,110°C |
| Escoria <u>IV</u> | 1,210°C | 1,172°C | 1,065°C 1,095°C |
| Escoria <u>XIV</u> | 1,150°C | 1,080°C | 1,060°C 1,110°C |

B I B L I O G R A F I A

- (I) Gilard, "Physico-Chimie des Silicates"
 Tome III (a) p. 273-274, (b) p.275, (c) p.276 I,947
 Tome I (d) p. 334, (e) p.341 I,947
- (2) Mc Lellan, Mourer N. J. Transactions,
 "A.I.M.E. 1930" (a) p. 225, (b) p. 263
- (3) Jean Jung, "Précis de Pétrographie"
 (a) p. 248, (b) p. 202, (c) p. 204, (d) p. 232 I,953
- (4) Ruddle, "The Physical Chemistry of Copper".
 (a) p. 88, (b) p. 66, (c) p. 98, (d) p. 99 I,953
- (5) Norton, "Refractories" (a) p. 29, (b) p. 57, (c) p. 60 I,942
- (6) Bourgeois, Encyclopedie Chimique "Reproduction Artifi-
 cielle de Minéraux" I,884
- (7) B.A. Baldwin, "Journal of Iron and Steel Institute"
 Vol 177 p. 312 I,954
- (8) R.Francois, "Les Scories Ferro-calciques dans la Meta-
 lurgie du cuivre et du Plomb"
 (a) p. 12, (b) p. 15-19, (c) p. 27, (d) p.
 41, (e) p. 7 I942-43
- (9) Paul Pascal, "Traité de Chimie minérale"
 Tome V (b) p. Tome IX (a) p. 867 I,961
- (10) F.P Halland Herbert Insley, "Phase diagrams for
 ceramist". p. 28 I,947
- (11) L. eunier, H. Vanderpoorten, "Etude Thermogravimé-
 trique du grillage de la chalcopirite et
 de la bornite" Extraída de las publicacio-
 nes del XXXIº Congreso Internacional de
 Química Industrial -Liege-Setiembre de
 1958. p. 2, p. 4 I,958
- (12) J.Newton y Curtis L. Wilson, "Metallurgy of
 p. 136
- (13) Emilio Jimeno y F...erral, "Metalurgia Extractiva,
 Física Mecánica Química"