

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

“USO DE FeS_2 EN LA ESTABILIZACIÓN QUÍMICA DEL CROMO
EN ESCORIAS SIDERÚRGICAS”

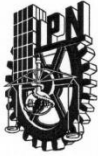
TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA METALÚRGICA PRESENTA:

IQI MARÍA DEL CARMEN MARTÍNEZ MORALES

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F. siendo las 12:00 horas del día 14 del mes de Noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:
"USO DE FeS₂ PARA LA ESTABILIZACIÓN QUÍMICA DEL CROMO EN ESCORIAS SIDERÚRGICAS"

Presentada por el alumno:

MARTÍNEZ
Apellido paterno

MORALES
Apellido materno

MARÍA DEL CARMEN
Nombre(s)

Con registro:

A	1	0	0	0	2	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

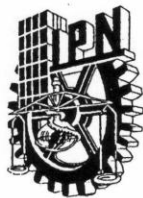
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

 _____ DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO		 _____ DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ
 _____ DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES	ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN	 _____ DRA. LUCÍA TELLEZ JURADO
 _____ M. en C. BEATRIZ HENRIETA ZEIFERT		 _____ DR. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES		
 _____ DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO		




INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México Distrito Federal el día 22 del mes Noviembre del año 2011, el (la) que suscribe Ing. María del Carmen Martínez Morales alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro A100028, adscrito a Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Antonio Romero Serrano y cede los derechos del trabajo intitulado Uso de FeS₂ para la Estabilización Química del Cromo en Escorias Siderúrgicas, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección kenybo16@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Ing. María del Carmen Martínez Morales

RESUMEN

Las escorias provenientes de la producción de acero inoxidable contienen cromo y pueden llegar a ser lixiviadas en medios ácidos, por lo tanto deben ser tratados antes de ser almacenadas o de que estén en contacto con el medio ambiente. En este trabajo se prepararon escorias sintéticas a base de cromo y se analizó el efecto de la basicidad de escoria (CaO/SiO_2), y contenido de FeS_2 sobre la estabilidad de las especies mineralógicas formadas. La morfología y la composición de las escorias se analizaron mediante las técnicas de DRX y SEM-EDS, mientras que la estabilidad química del cromo en las escorias se evaluó mediante la lixiviación con una solución acuosa de ácido acético. Se encontró que en las escorias con $\text{CaO/SiO}_2 = 1$, se presentan principalmente los compuestos de $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ y el Cr_3S_4 . En las escorias con basicidad $\text{CaO/SiO}_2 = 2$ se presentan principalmente CaCr_2O_4 , FeCr_2O_4 y $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$, en donde el cromo es trivalente Cr^{3+} en todas estas especies. El resto de las especies con cromo que se formaron en ambos tipos de escorias, son los compuestos $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$.

La pirita (FeS_2) actuó como agente químico que minimizó la facilidad de la escoria para lixiviar cromo ya que el hierro de la pirita actuó como un agente reductor. La adición de FeS_2 disminuyó notablemente la cantidad de cromo lixiviado a valores que incluso están muy por debajo de los estipulado por la norma mexicana de residuos peligrosos que es de 5 ppm Cr. Este comportamiento se asocia con la formación de compuestos Fe-Cr y Cr-S; Cr_3S_4 y $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ en escorias con $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ y Cr_3S_4 , FeCr_2O_4 y $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$ en escorias con $\text{CaO/SiO}_2 = 2$. Se construyeron los diagramas potencial-pH para diferentes sistemas Cr- H_2O a 25 °C y se observó que los compuestos formados por la adición de FeS_2 presentan zonas de estabilidad más amplias en regiones ácidas, comparadas con las zonas de estabilidad de los compuestos Ca-Cr-O, que se formaron en las escorias sin la adición de FeS_2 .

ABSTRACT

Chromium containing slags from stainless steelmaking may eventually be leached by acidic environments, therefore they should be treated before being stockpiled or have contact with the environment. In this work, synthetic chromium-based slags were prepared and the effect of the slag basicity (CaO/SiO_2), FeS_2 contents on the stability of the mineralogical species formed was analyzed. The morphology and composition of the slags were analyzed by XRD and SEM-EDS, whilst their chemical stability was evaluated by leaching with an aqueous acetic acid solution. It was found that slag with $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ shows the garnet $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, while in the slag with basicity $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$ shows CaCr_2O_4 , Cr_2O_3 , and $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$ FeCr_2O_4 , where chromium is trivalent Cr^{3+} . The other chromium species formed in both kinds of slags were $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, Cr_3S_4 and $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$.

Pyrite (FeS_2) was the chemical agent that minimized the slag leachability since the iron of this compound behaved as a reducing agent. The addition of FeS_2 in the slags markedly decreased the amount of chromium leached values, even lower than that required by the Mexican hazardous norm which is 5 ppm Cr. This behavior is associated with the formation of the Fe-Cr and Cr-S compounds; Cr_3S_4 and $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ in slags with $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ and Cr_3S_4 , FeCr_2O_4 and $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$ in slags with $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$. Potential-pH diagrams were calculated for different Cr- H_2O system at 25 °C. It was observed that the compounds formed in the slags with FeS_2 had wider stability in acid regions that those of the Ca-Cr-O compounds which were formed in slags without FeS_2 .

CONTENIDO

Contenido	i
Índice de figuras	ii
Índice de tablas	v
Resumen	vi
Abstract	vii
I Introducción	1
II Antecedentes	3
NOM-053-SEMARNAT-1993	7
NOM-052-SEMARNAT -2005	10
2.1 Estado del arte	11
III Desarrollo experimental	14
3.1 Equipo empleado para el desarrollo experimental	16
3.2 Preparación de las escorias	17
3.3 Fusión	18
3.4 Caracterización por DRX	19
3.5 Caracterización por MEB	20
3.6 Pruebas de lixiviación dinámica	21
IV Resultados	22
4.1 Resultados de Difracción de Rayos X y MEB – EDS	22
4.2 Resultados de la Prueba de Lixiviación	47
V Análisis Termodinámico	48
5.1 Resultados del programa FACTSage Equilib	50
5.2 Diagramas E–pH	52
VI Discusión de Resultados	57
VII Conclusiones	66
Referencias bibliográficas	67
Apéndice	69

INDICE DE FIGURAS

Figura No.	Descripción	Pag.
1	Uso de las escorias en Europa	1
2	Extracción de la escoria de un horno de producción de acero	3
3	Ejemplos de aplicación de las escorias	5
4	Diagrama de bloques de la secuencia experimental	14
5	Diagrama de bloques con el equipo que se utilizara para cada etapa del desarrollo experimental.	16
6	(a) Fotografía SiO ₂ molido en mortero de ágata, (b) FeS ₂ en molino de rodillos, (c) balanza analítica, (d) y (e) recipientes clasificados de acuerdo al tipo de escoria, (f) y (g) escoria ya preparada los compuestos.	17 18
7	Horno de inducción	19
8	Difractometro BRUKER modelo FOCUS D8	20
9	Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo 6300	20
10	Equipo para realizar la prueba de lixiviación	21
11	Micrografía de escoria A-1 (CaO/SiO ₂ =1, FeS ₂ =0%). S1 y S2 son cristales de silicatos de calcio	22
12	Patrón de difracción de la escoria A-1 (CaO/SiO ₂ = 1.0 y FeS ₂ = 0%)	23
13	Micrografías de la escoria A-2 (CaO/SiO ₂ = 1.0 y FeS ₂ = 3%). S2 es CaSiO ₃ , S1 es Ca ₃ Si ₂ O ₇ , A es CaCr ₂ O ₄ , C6 es Fe ₃ O ₄ y C1 es Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂	24 25
14	Patrón de difracción de la escoria A-2 (CaO/SiO ₂ = 1.0 y FeS ₂ = 3%)	26
15	Micrografías de la escoria A-3 (CaO/SiO ₂ = 1.0 y FeS ₂ = 6%). S2 es CaSiO ₃ , S1 es Ca ₃ Si ₂ O ₇ y C4 es Cr ₃ S ₄	27
16	Patrón de difracción de la escoria A-3 (CaO/SiO ₂ = 1.0 y FeS ₂ = 6%)	28
17	Micrografías de la escoria A-4 (CaO/SiO ₂ = 1.0 y FeS ₂ = 9%). S2 es CaSiO ₃ , C3 es CaCrSi ₄ O ₁₀ , A es CaCr ₂ O ₄ , C1 es Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂ , S1 es Ca ₃ Si ₂ O ₇ y C4 es Cr ₃ S ₄	29

Figura No.	Descripción	Pag.
18	Micrografías de la escoria A-4 ($\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 9\%$). S2 es CaSiO_3 , C3 es $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ y C4 es Cr_3S_4	31
19	Patrón de difracción de la escoria A-4 ($\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 9\%$)	32
20	Micrografías de la escoria B-1 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 0$). C5 es $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, A es CaCr_2O_4 , C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, S2 es CaSiO_3 y S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	33
21	Patrón de difracción de la escoria B-1 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 0$)	34
22	Micrografías de la escoria B-2 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 3\%$). C3 es $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, A es CaCr_2O_4 , S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ y B es Cr_2O_3	35
23	Micrografías de la escoria B-2 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 3\%$). SC es $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, A es CaCr_2O_4 , C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, CF es FeCr_2O_4 y S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	37
24	Patrón de difracción de la escoria B-2 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 3\%$)	38
25	Micrografías de la escoria B-3 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$). A es CaCr_2O_4 , C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, C3 es $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ y CF es FeCr_2O_4	39
26	Micrografías de la escoria B-3 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$). B es Cr_2O_3 , A es CaCr_2O_4 , S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, S2 es CaSiO_3 , CT es $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$, C5 es $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ y C4 es Cr_3S_4	41
27	Micrografías de la escoria B-3 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$). S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, B es Cr_2O_3 , C4 es Cr_3S_4 y A es CaCr_2O_4	42
28	Micrografías de la escoria B-3 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$). C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, C3 es $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, y A es CaCr_2O_4	43
29	Patrón de difracción de la escoria B-3 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$)	44
30	Micrografías de la escoria B-4 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 9\%$). C6 es Fe_3O_4 , CC es FeCr_2O_4	45
31	Patrón de difracción de la escoria B-4 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 9\%$)	46
32	Efecto de la basicidad y del contenido de FeS_2 sobre la cantidad de cromo lixiviado	48

Figura No.	Descripción	Pag.
33	Diagrama E–pH del sistema Ca-Cr-H ₂ O considerando la presencia del compuesto Ca ₃ Cr ₂ Si ₃ O ₁₂	52
34	Diagrama E–pH del sistema Ca-Cr-H ₂ O considerando la presencia del compuesto CaCrSi ₄ O ₁₀	53
35	Diagrama E–pH del sistema S-Cr-H ₂ O considerando la presencia del compuesto Cr ₃ S ₄	54
36	Diagrama E–pH del sistema Ca-Cr-H ₂ O considerando la presencia del compuesto CaCr ₂ O ₄	55
37	Diagrama E–pH del sistema Fe-Cr-H ₂ O considerando la presencia del compuesto FeCr ₂ O ₄	56

INDICE DE TABLAS

Tabla No.	Descripción	Pag.
1	Especies mineralógicas formadas en las escorias siderúrgicas	6
2	Límites permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT	10
3	Composición química de las escorias (masa en g)	15
4	Características de los reactivos empleados en la experimentación	18
5	Composición de los cristales de la Figura 11	23
6	Composición de los cristales de la Figura 13	25
7	Composición de los cristales de la Figura 15	28
8	Composición de los cristales de la Figura 17	30
9	Composición de los cristales de la Figura 18	32
10	Composición de los cristales de la Figura 20	34
11	Composición de los cristales de la Figura 22	36
12	Composición de los cristales de la Figura 23	38
13	Composición de los cristales de la Figura 25	40
14	Composición de los cristales de la Figura 26	42
15	Composición de los cristales de la Figura 27	43
16	Composición de los cristales de la Figura 28	44
17	Composición de los cristales de la Figura 30	45
18	Concentración de cromo en el licor lixiviado	47
19	Especies formadas escorias Tipo A ($\text{CaO/SiO}_2 = 1$)	50
20	Especies formadas escorias Tipo B ($\text{CaO/SiO}_2 = 2$)	51
21	Especies mineralógicas con cromo en las escorias determinadas mediante difracción de rayos X	62

I. Introducción

La industria siderúrgica ha mantenido un constante crecimiento en las últimas décadas. Uno de los residuos de esta industria son las escorias, las cuales poseen composiciones y propiedades mecánicas que las hacen útiles para otras aplicaciones. Las escorias son usadas en la construcción de carreteras, fabricación de materiales de construcción y como fertilizantes. La Figura 1 muestra una estadística de la utilización de las escorias en Europa. ^[1]

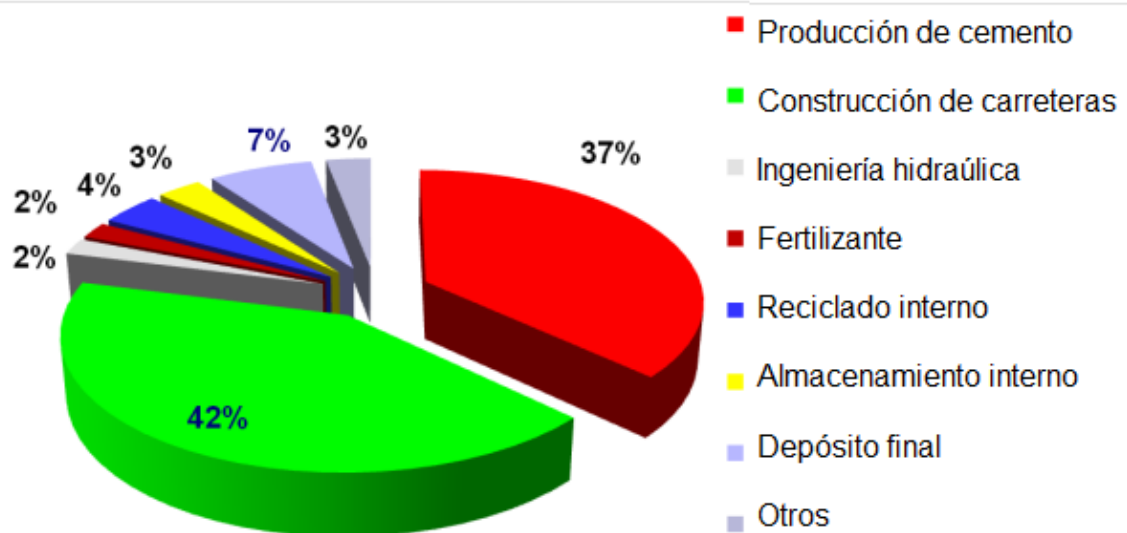


Figura 1. Uso de las escorias en Europa ^[1]

La escoria tiene una composición química que depende del tipo de aleación que se fabrique. Las escorias provenientes de la producción de aceros inoxidables tienen buenas propiedades mecánicas; sin embargo, su alto contenido de Cr las hace poco amigables al medio ambiente. El cromo puede ser un elemento tóxico, lo cual depende de su estado de oxidación. El cromo puede tener distintos estados de oxidación, que corresponden a sus respectivas valencias. Los más importantes son el Cromo 2+ (cromosos), 3+ (crómicos) y 6+ (cromatos). Los compuestos de Cromo 6+ son los más utilizados en la industria. Sin embargo, en la actualidad existen normas que regulan el uso y manejo de residuos peligrosos.

Debido a la toxicidad del Cromo 6+, surge la necesidad de encontrar los mecanismos para reducir la presencia de cromo en las escorias o “estabilizarlo químicamente” de tal forma que no se lixivie (disolverse en agua) y contamine el medio ambiente. Ante esta situación se ha realizado una serie de investigaciones en las cuales se han probado diversos compuestos químicos que puede inmovilizar eficientemente el cromo dentro de la escoria, entre ellos se encuentran el MgO , Al_2O_3 y FeSO_4 [2,3]. Otra opción que parece viable es la adición de pirita (FeS_2) a la escoria con el fin de formar compuestos Cr-Fe o Cr-S que disminuyan la reactividad del cromo y no se disuelva en soluciones ácidas. Por lo tanto en este trabajo se estudió el efecto del contenido de FeS_2 y la basicidad (CaO/SiO_2) sobre la estabilidad de las especies mineralógicas en escorias que contienen cromo. Se realizaron pruebas de lixiviación para determinar el grado de toxicidad de las escorias y relacionarlo con las especies mineralógicas formadas y la composición de las escorias.

II. Antecedentes

La escoria es un residuo del proceso de fabricación de metales y aleaciones. Hace algún tiempo las escorias eran desechadas después del proceso pirometalúrgico; en la actualidad éstas se emplean para desempeñar funciones determinadas. A pesar de ello, para que las escorias sean utilizadas deben someterse a métodos establecidos por normas ambientales que determinan su toxicidad, debido a su alto contenido de metales pesados.

La escoria puede considerarse como una mezcla de óxidos metálicos y silicatos. La escoria ayuda a eliminar las impurezas durante de la fusión de un metal y permite controlar la temperatura y minimizar la reoxidación del baño metálico. La Figura 2 muestra el esquema del alto horno donde se obtiene el arrabio (aleación de Fe con altos contenidos de C, Si y Mn) junto con la escoria.

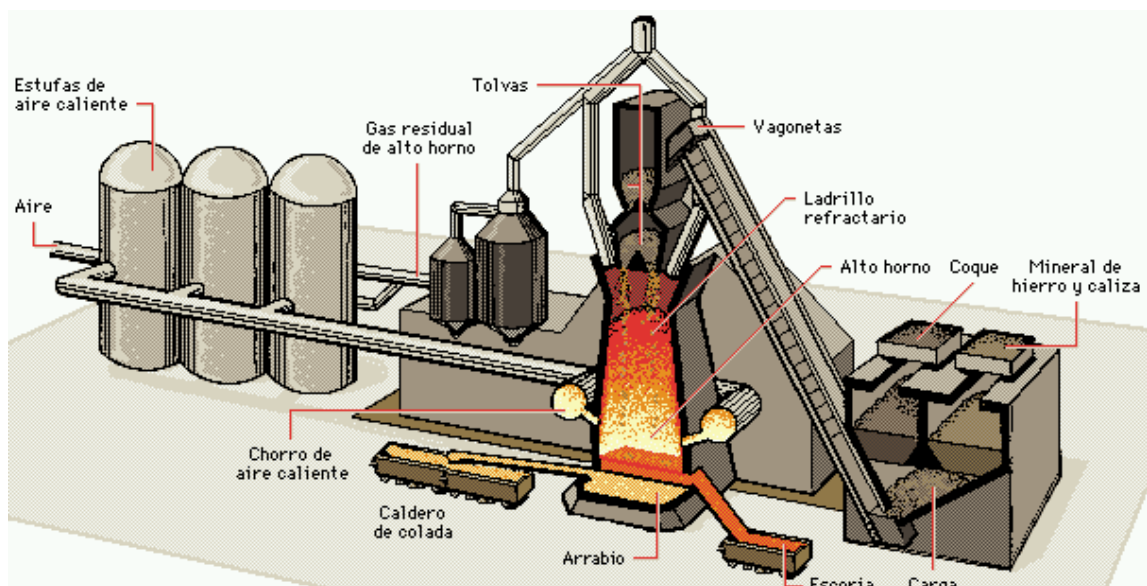


Figura 2. Extracción de la escoria de un alto horno

Se define la escoria como “el producto no metálico que consiste esencialmente de silicatos y alumino–silicatos de calcio y otras bases”.

La escoria es separada del baño metálico en la colada y trasladada a pilas de almacenamiento donde se enfría con el aire del medio ambiente. Las escorias tienen una apariencia rocosa de color oscuro y se presenta de diferentes tamaños y formas, generalmente es porosa y sus características físicas varían. Una ficha técnica de las escorias debe contener las siguientes características:

- a) Composición química
- b) Densidad relativa
- c) Textura y morfología de las partículas
- d) Grado de absorción

Existen normas que especifican las características requeridas de las escorias para desempeñar una función determinada. En éstas se describen los intervalos de composición permisibles, así como tamaño de partícula, morfología y propiedades mecánicas (principalmente para la construcción de carreteras y fabricación de cementos).

Las escorias tienen diferentes usos comerciales y raramente se desechan. Frecuentemente se separa algún metal que éstas contengan. Las escorias se pueden utilizar como balasto para el ferrocarril y como fertilizante. Se ha utilizado como material para pavimentación y fortalecer paredes inclinadas de los rompeolas, como lo ilustra la Figura 3.

Algunas de las aplicaciones de las escorias son la mezcla de asfalto caliente, fabricación de cemento portland, relleno para carreteras, remineralización del suelo, neutralización de pH de minas abandonadas y terrenos contaminados.



Figura 3. Ejemplos de aplicación de las escorias. La figura de la derecha muestra el rompeolas construido con escoria de alto horno en el lago Michigan

Las escorias pueden dividirse en dos grandes grupos, escorias no ferrosas provenientes de procesos de fundición de aleaciones no ferrosas como por ejemplo de Cu, Al, etc., y escorias provenientes de las plantas siderúrgicas, en las que se producen escorias ferrosas, base Fe.

Existen diferentes tipos de escorias dentro de los procesos de fabricación de acero. Estas dependen del proceso de cual provengan; por ejemplo escorias de alto horno (BF, por sus siglas en inglés), escorias del convertidor de oxígeno básico (BOF) o del horno de arco eléctrico (EAF), etc. Las escorias de alto horno y BOF han tenido aplicaciones desde 1880 en Europa y Estados Unidos, principalmente en la construcción de edificios y carreteras. En la actualidad casi el 100% de las escorias de alto horno son reutilizadas.

Los componentes de una escoria regularmente se pueden encontrar en forma de especies mineralógicas, las cuales se caracterizan por tener una estructura mucho más compleja. En la Tabla 1 se muestran las especies mineralógicas más comunes en las escorias siderúrgicas:

Tabla 1. Especies mineralógicas formadas en las escorias siderúrgicas

Especie	Fórmula
Akermanita	$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2(\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7)$
Gehlenita	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2(\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7])$
Wollastonita	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{CaSiO}_3)$
Silicato de calcio	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$
Merwinita	$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2)$
Anortita	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2(\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8])$
Monticellita	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2(\text{CaMg}[\text{SiO}_4])$

Durante el proceso de producción de acero inoxidable la carga inicial contiene de 75 a 85% de acero inoxidable reciclado, además de aleaciones con cromo, níquel y molibdeno, entre otros. La elaboración de los aceros inoxidables se efectúa comúnmente en el horno de arco eléctrico y horno de inducción. Las escorias con altos contenidos de cromo son producidas por las industrias del ferrocromo y de los aceros inoxidables.

En el presente trabajo se utilizaron dos Normas Oficiales Mexicanas para realizar la prueba de lixiviación, la NOM-053-SEMARNAT-1993; la cual establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente y la NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

NOM-053-SEMARNAT-1993

Objetivo:

Esta norma establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Campo de aplicación:

Es de observancia obligatoria en la generación y manejo de residuos peligrosos.

Resumen:

Para residuos que contienen 0.5% o más de sólidos, el líquido se separa de la fase sólida y se preserva para su posterior análisis; el tamaño de la partícula de la fase sólida se reduce en caso de ser necesario. La fase sólida se lleva al proceso de extracción con una cantidad del reactivo de extracción igual a 20 veces el peso de los sólidos. El reactivo de extracción empleado estará en función de la alcalinidad de la fase sólida y del tipo de residuo analizado.

Aparatos y materiales:

Aparato de agitación: debe ser capaz de rotar los recipientes de extracción a 30 ± 2 revoluciones por minuto.

Extracción de compuestos no volátiles:

Se necesitan frascos con suficiente capacidad para contener la muestra y el reactivo de extracción. No es necesario que estos frascos queden completamente llenos, pueden ser de diferentes materiales, dependiendo de los constituyentes a analizar y de la naturaleza del residuo.

Equipo de filtración para residuos con constituyentes no volátiles: Se puede utilizar cualquier porta-filtros capaz de soportar un filtro de fibra de vidrio y la presión requerida para lograr la separación. Estos equipos deben tener un volumen mínimo interno de 300 ml y estar equipados para recibir un tamaño de filtro mínimo de 47.

Potenciómetro: el medidor de pH deberá tener una exactitud de ± 0.05 unidades a 25°C.

Equipos para recolectar los extractos del VMC¹: Se pueden utilizar bolsas TEDLAR, jeringas herméticas de vidrio, acero inoxidable o PTFE² para recolectar la fase inicial líquida y el extracto final del residuo.

Reactivos:

Agua desionizada o desmineralizada.

Acido Acético glacial (CH₃-COOH) grado reactivo analítico.

Reactivo de extracción 2: Añada 5.7ml de ácido acético glacial a 500ml de agua desionizada o desmineralizada, y afore a un litro. Cuando se prepara en forma correcta, el pH de este reactivo es de 2.88 ± 0.05 .

El pH debe verificarse antes de usar el reactivo para asegurar que sea el correcto. Si se encuentran impurezas o el pH no está dentro de los límites, se debe desechar el reactivo y preparar uno nuevo.

Evaluaciones preliminares:

Se deben llevar a cabo evaluaciones preliminares de prueba de extracción (PECT³) en una alícuota de la muestra del residuo de un mínimo de 100g.

1 VMC: volumen muerto cero

2 PTFE: politetrafluoroetileno

3 PECT: prueba de extracción

Determinación del requerimiento de reducción de tamaño de la partícula: Se debe proceder a triturar o moler los sólidos, si tienen una área menor de $3.1\text{cm}^2/\text{g}$ o un tamaño mayor a 1cm (cuando no pasan un tamiz de 9.5mm).

Procedimiento para determinar los constituyentes no volátiles:

Se recomienda un tamaño mínimo de muestra de 100g. Si la cantidad generada por una extracción PECT no es suficiente para llevar a cabo todos los análisis, se debe realizar más de una extracción y combinar los extractos. Si el residuo es 100% sólido pese una muestra de 100g. Si el residuo contiene más de 0.5% de sólidos secos y fue necesaria la reducción de tamaño de partícula, prosiga así:

Lentamente añada la cantidad del reactivo de extracción. Cierre el frasco herméticamente. Coloque el recipiente en el equipo de agitación rotatorio y haga girar a $30 \pm 2\text{rpm}$ durante $18 \pm 2\text{h}$. La temperatura deberá mantenerse a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ durante el período de extracción. Después de $18 \pm 2\text{h}$ de extracción separar el material en el recipiente de extracción, en sus componentes líquido y sólido por medio de filtración a través de un filtro de fibra de vidrio nuevo, los filtros deberán tener un lavado ácido si se evalúa la movilidad de los materiales.

Preparar la porción sólida del residuo para extracción.

Después de colectar el PECT medir el pH. Preserve el extracto para análisis. Las alícuotas para metales deben acidificarse con HNO_3 a $\text{pH} < 2$. Los extractos de PECT que se analizan para metales deben digerirse en HNO_3 excepto en aquellos casos donde la digestión cause la pérdida de constituyentes metálicos. Si antes de la digestión el extracto muestra que cualquier constituyente controlado según la NOM-052-SEMARNAT-2005, excede el nivel de tolerancia, el residuo se considera peligroso y no es necesaria la extracción.

NOM-052-SEMARNAT -2005

Establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

Características que definen a un residuo como peligroso.

El residuo es peligroso si presenta al menos una de las siguientes características, bajo las condiciones señaladas en la Norma:

Se considera un material Tóxico Ambiental, cuando:

El extracto PECT, obtenido mediante el procedimiento establecido en la NOM-053-SEMARNAT-1993, contiene cualquiera de los constituyentes tóxicos listados en la Tabla 2 en una concentración mayor a los límites señalados, la cual deberá obtenerse según los procedimientos que se establecen en la NOM-053-SEMARNAT-1993.

Tabla 2. Límites permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT

No. CAS ¹	Contaminante	LMP ² (mg/L)
CÓNSTITUENTES INÓRGANICOS (METALES)		
7440-38-2	Arsénico	5.0
7440-39-3	Bario	100.0
7440-43-9	Cadmio	1.0
7440-47-3	Cromo	5.0
7439-97-6	Mercurio	0.2
7440-22-4	Plata	5.0
7439-92-1	Plomo	5.0
7782-49-2	Selenio	1.0

¹ No. CAS: Número del Chemical Abstracts (Servicio de Resúmenes Químicos)

² LMP: Límite Máximo Permissible

2.1 Estado del Arte

Jackson y colaboradores. ^[4] Los resultados experimentales de este trabajo mostraron que la lixiviación máxima de cromo de escorias industriales se produjo cuando la composición de la escoria contiene alrededor de $\text{CaO/SiO}_2 = 2$. Entre una relación de 1.0 y 2.0, en presencia de magnesio, se formó pirocromito de magnesio (MgCr_2O_4), el cual es muy estable a la oxidación y es resistente a la disolución en soluciones ácidas.

Arcon Iztok y colaboradores. ^[5] Mostraron que los cromatos de calcio tienen las fórmulas empíricas $\text{Ca}_{10}\text{Cr}_6\text{O}_{25}$, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ y $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ y que se forman a temperaturas mayores a 900°C . Estos compuestos se sintetizaron en una atmósfera oxidante y se utilizó espectrometría para determinar la valencia del Cr en las muestras. El Cr rara vez se presenta en valencias 4+ y 5+, sin embargo, se observó su presencia en este estudio.

M. REUTER, y colaboradores. ^[6] Esta investigación indica que la viscosidad del fundente aumenta con la adición de elementos no metálicos. El porcentaje que queda en los residuos determina la viscosidad la cual afecta a la sedimentación de materiales más pesados. Las escorias de alta viscosidad contienen metal aluminio más fino atrapado en la escoria, lo cual aumenta la cantidad de escorias que serán recicladas.

HILTUEN. ^[7] Este trabajo resume los beneficios del uso de las escorias en la industria de construcciones de carreteras. También muestra que usando escorias como fertilizantes y en la industria de cemento se reducen las emisiones de CO_2 . Los efectos menos favorables son las posibles emisiones dañinas en la tierra y subsuelo.

R. DIPPENAAR. ^[8] En este estudio se observó que la composición y las propiedades de las escorias del alto horno están principalmente determinadas por la ganga en la mena y ceniza en el coque. La escoria de la producción de acero ha tenido un gran uso en los años recientes. La disminución del volumen

de silicio, fósforo y azufre ha bajado el costo y ha producido acero de más alta calidad. El uso de las escorias sintéticas refinadas subsecuentemente a la decarburización en el convertidor de oxígeno ha reducido los volúmenes de nitrógeno.

HILTUEN. ^[9] En este trabajo se plantea la hipótesis de una reutilización dentro de la fundición de los polvos y de los lodos (alrededor de 1900 t/año de residuos) y el reciclaje fuera de la fundición, como material inerte.

PERRINE CHAURAND, y colaboradores. ^[10] El enfoque de esta investigación es la disminución de Cr y V durante la lixiviación, específicamente dentro de la fase reactiva. Se realizaron pruebas de lixiviación que indican que el Cr se encuentra a concentraciones relativamente altas en la escoria de acero. El análisis de DRX indicó que el Cr^{3+} presente es menos móvil y menos tóxico.

KOSTARELOS, y colaboradores. ^[11] Debido al extenso uso en aplicaciones industriales de materiales que contienen cromo, los compuestos de cromo son considerados a menudo como uno de los metales pesados más contaminantes en el medio ambiente. Se ha estudiado la estabilización como medio para inmovilizar al cromo dentro de una matriz sólida. La reducción del estado de valencia más bajo es una opción para el tratamiento mediante la estabilización y solidificación, para que el cromo en la tierra sea menos tóxico; es decir, en su forma trivalente. Este trabajo muestra que esa reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} es un paso preliminar necesario a la inmovilización eficaz. Los recientes estudios han demostrado que el uso de sulfato ferroso heptahidratado, permite reducir cromo hexavalente que está contaminando la tierra; se comparan los resultados usando sulfato ferroso heptahidratado y tiosulfato de sodio. La eficacia se determina con el propósito de reducir el cromo a la forma trivalente en tierra artificial. La efectividad de la reducción al cromo trivalente fue comprobada en este estudio. Basados en estos resultados se sugiere el uso de sulfato ferroso heptahidratado, ya que resulta ser un agente reductor eficaz en el tratamiento de cromo hexavalente.

LOYAUX-LAWNICZAK, S. y colaboradores. ^[12] Describen los mecanismos químicos que rigen el transporte y reducción del cromo hexavalente del suelo contaminado por desechos industriales. El análisis del subsuelo indicó que la fuente principal de cromo era la escoria. En el subsuelo, la migración subsecuente del Cr^{6+} está limitada por el mecanismo redox que involucra a los iones del cromo y los iones hierro o minerales relacionados con el Fe^{2+} . Las grandes concentraciones de iones Fe^{2+} en el subsuelo son resultado de los residuos provenientes con la pirita (FeS_2).

TAE, S. J. y colaboradores. ^[13] En este estudio se investigó la inmovilización de cromo hexavalente en aguas residuales usando escoria de alto horno. La escoria que contenía al cromo hexavalente se sometió a un tratamiento hidrotérmico para ser inmovilizado a 250°C durante 18h. La condición de reducción se atribuyó a la presencia de azufre en la escoria de alto horno, ya que el azufre tuvo un papel importante en la inmovilización de cromo hexavalente. Además, la prueba de lixiviación se llevó a cabo para evaluar el nivel de inmovilización de Cr^{6+} en los productos después del tratamiento hidrotérmico y se encontró que el grado de inmovilización fue muy alto.

III. Desarrollo Experimental

La Figura 4 muestra el diagrama de bloques del desarrollo experimental. Como se observa en la figura, el proceso comienza con la preparación de las mezclas a partir de los componentes puros (CaO , SiO_2 , CaF_2 , Cr_2O_3 y FeS_2). Enseguida se coloca la mezcla de polvos en un crisol de alta alúmina y son fundidos en un horno de inducción abierto a la atmósfera. Las escorias se calientan alrededor de 50°C arriba de su punto de fusión y se mantiene así durante 10min con el fin de asegurar su completa homogeneización. Después de la fusión, las escorias son enfriadas lo más lento posible dentro del horno. Una vez enfriadas las escorias se preparan para la caracterización mediante Difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido. Una parte de la escoria es también preparada para realizar la prueba de lixiviación.

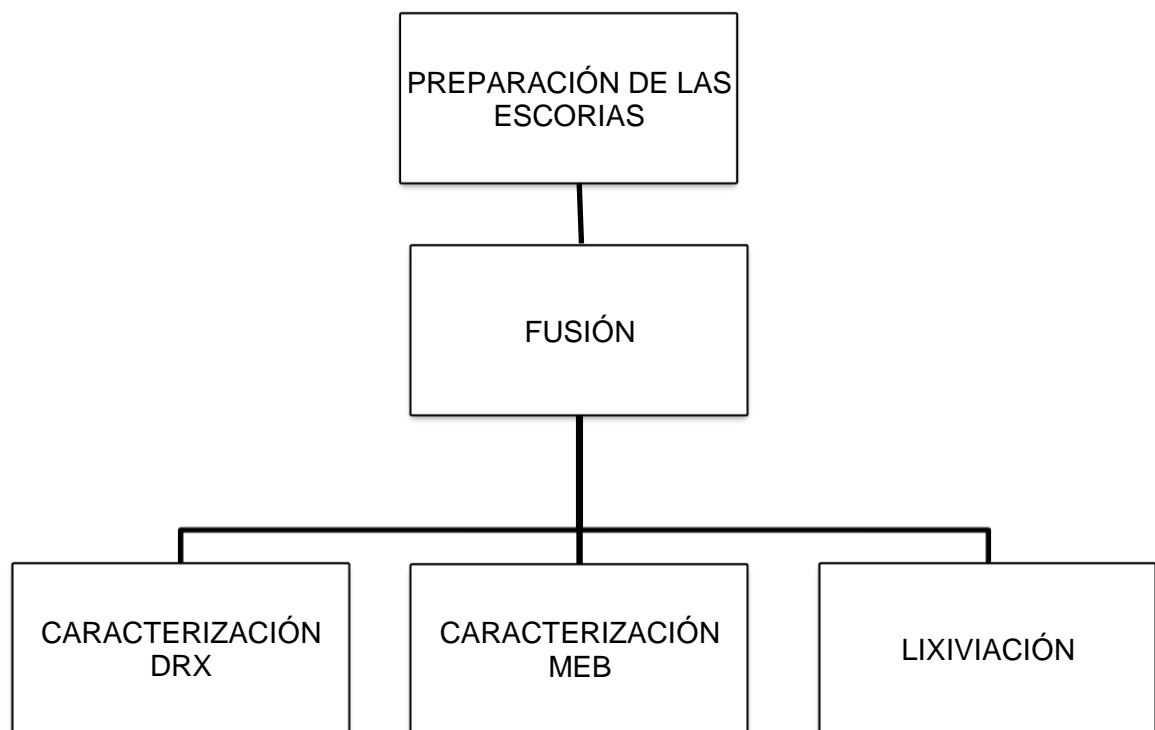


Figura 4. Diagrama de bloques de la secuencia experimental

La tabla 3 muestra el diseño de las composiciones que se emplearon con el fin de observar el efecto de la basicidad ($\text{CaO} / \text{SiO}_2$) y la cantidad de FeS_2 , los cuales son parámetros variables: relación $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 1$ y 2 , contenido de $\text{FeS}_2 = 0, 3, 6, 9\%$ en masa y parámetros constantes contenido de $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 10\%$ en masa y $\text{CaF}_2 = 10\%$ en masa; masa total de escoria = 100g sobre la estabilidad química del cromo en las escorias.

Tabla 3. Composición química de las escorias (masa en g)

Escoria	$B = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	FeS_2	Cr_2O_3	CaF_2	CaO	SiO_2
A-1	1	0	10	10	40	40
A-2	1	3	10	10	38.5	38.5
A-3	1	6	10	10	37	37
A-4	1	9	10	10	35.5	35.5
B-1	2	0	10	10	53.33	26.67
B-2	2	3	10	10	51.33	25.67
B-3	2	6	10	10	49.33	24.67
B-4	2	9	10	10	47.33	23.67

3.1 Equipo empleado para el Desarrollo Experimental

En la Figura 5 se indican los equipos que se utilizan en cada una de las etapas que integran el desarrollo experimental. En la etapa de preparación de las escorias sintéticas se uso una balanza analítica. En la etapa de fusión se ocupamos un horno de inducción Marca Birlec el cual se caliento 50°C arriba de la temperatura de fusión de las escorias que fue alrededor de 1500°C. Para caracterizar las muestras mediante Difracción de Rayos X (DRX) se utilizo el difractómetro BRUKER Modelo D8 FOCUS. Para la caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido se empleo el microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6300; en el cual se determino la morfología de las especies mineralógicas que están presentes, así como, el microanálisis mediante un espectro de energía dispersa de rayos X (EDS) para determinar la composición química semicuantitativa de dichas especies. Para la prueba de lixiviación se empleo un equipo rotatorio que trabaja con condiciones de operación establecidas en la NOM-053-ECOL-1993^[4].

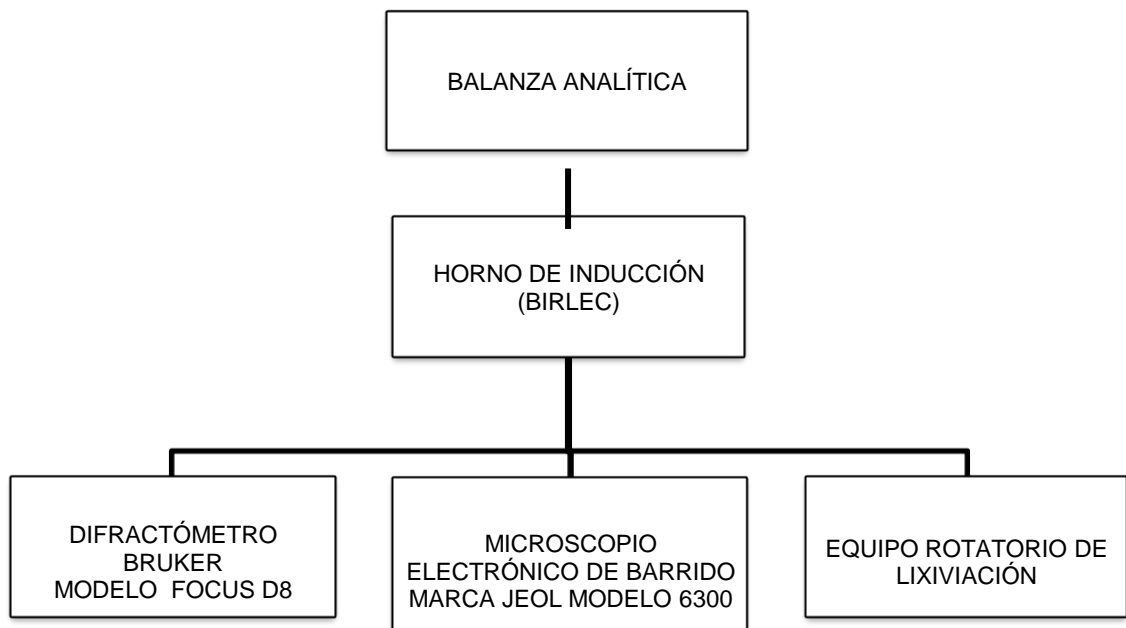


Figura 5. Diagrama de bloques con el equipo que se utilizará para cada etapa del desarrollo experimental

3.2 Preparación de las escorias

La Figura 6 muestra la secuencia de preparación de la escoria la cual consiste en la molienda de los componentes a un tamaño menor de $74\mu\text{m}$. Para la molienda del SiO_2 se utiliza un mortero de porcelana y ágata; en el caso de la pirita (FeS_2) se emplea un molino de rodillo como se observa en la Figura 6.b; en la Figura 6.c se muestra la balanza para el pesaje de cada uno de los compuestos; en las Figuras 6.d y 6.e se muestran las etapas de homogenización y clasificación de cada una de las escorias de acuerdo a su composición. En las Figuras 6.f y 6.g se muestra una mezcla ya preparada y lista para realizar la etapa de fusión.



Figura 6. (a) Fotografía SiO_2 molido en mortero de ágata. (b) FeS_2 en molino de rodillos. (c) balanza analítica

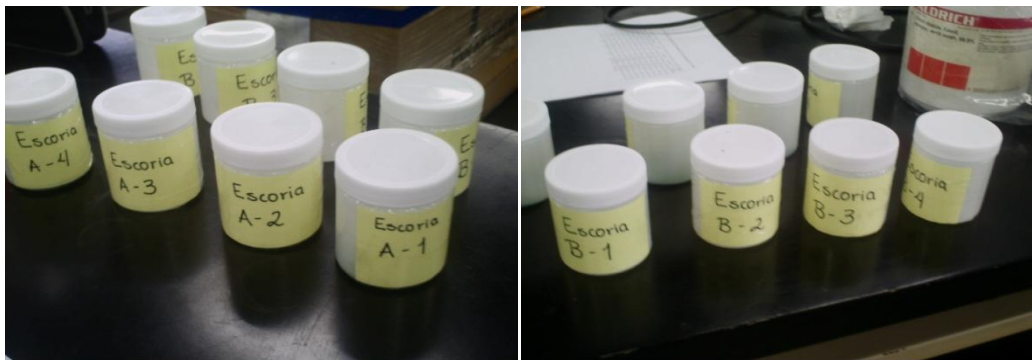


Figura 6. (d) y (e) recipientes clasificados de acuerdo al tipo de escoria

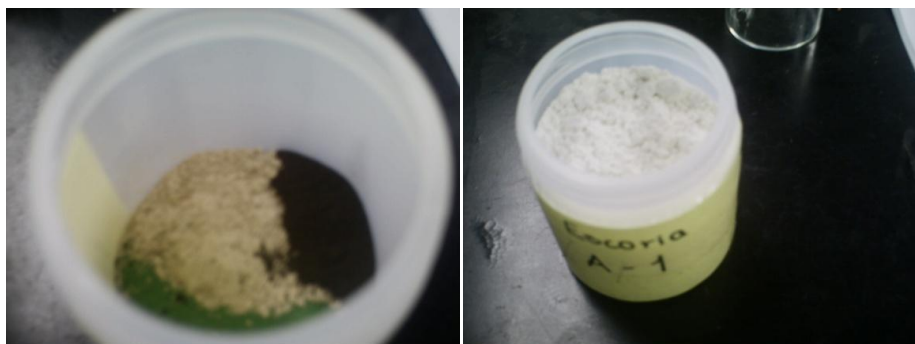


Figura 6. (f) y (g) escoria ya preparada para la fusión

En la Tabla 4 se muestran las características de los reactivos que se utilizan para la preparación de las escorias.

Tabla 4. Características de los reactivos empleados en la experimentación

Reactivos analíticos	Marca	Grado de pureza
Óxido de cromo (Cr_2O_3)	ALDRICH	98 %
Fluoruro de calcio (CaF_2)	ALYT	99% (CAS 7789-75-5)
Sulfuro de hierro (FeS_2)	FERMONT	FeS 74.3% S 54.1% (CAS 1317-37-9)
Óxido de calcio (CaO)	J.T. BAKER	99 % (CAS 1305-78-8)
Óxido de silicio (SiO_2)	ALDRICH	99% (BATCH 01751H)

3.3 Fusión

Una vez que se prepararon 100g de las muestras del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeS}_2$, de acuerdo a las composiciones de la Tabla 3, se mezclan y se homogenizan. Se prepara el horno de inducción introduciendo un crisol de grafito y en su interior un crisol de alúmina (el cual va a contener la escoria), cuando se han colocado ambos crisoles se vierte la escoria. Se calienta el horno y se eleva la temperatura hasta 50°C por encima de la temperatura de fusión que es de 1500°C aproximadamente.

Al terminar de fundir la escoria, se mantiene el calentamiento por un tiempo aproximado de 10min, con la finalidad de que se homogeneice la escoria; transcurrido este tiempo se comienza a disminuir la temperatura gradualmente y se deja enfriar en su totalidad dentro del crisol sin retirar la escoria del horno. La escoria totalmente fría se retira del horno y del crisol, posteriormente se trituran hasta un tamaño menor a $74\mu\text{m}$ y se distribuyen para su caracterización. Para DRX se ocupa una cantidad aproximada de 10g y para la prueba de lixiviación se utilizaron 25g. La parte restante y sin moler se ocupa para preparar las muestras que serán caracterizadas por MEB. El enfriamiento lento se lleva a cabo con la finalidad de permitir la cristalización de las especies mineralógicas para su identificación.

La Figura 7 muestra el horno de inducción en donde se efectuaron las fusiones.



Figura 7. Horno de inducción marca Birlec.

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Caracterización por DRX

Para la caracterización por DRX se pulveriza la escoria hasta un tamaño de $74\mu\text{m}$; una parte de la escoria molida se coloca en el portamuestras y se introduce en el difractómetro para su análisis. Para tal efecto se utiliza un difractómetro de Rayos X modelo D8 FOCUS marca Bruker, como el que se

muestra en la Figura 8. Al iniciar un ensayo de difracción de rayos x, se deben seleccionar las condiciones de trabajo (35kV y 25mA).

3.4.2 Caracterización por MEB

Otra parte de la escoria se utiliza para analizarla por microscopía electrónica de barrido y microanálisis; se preparan las escorias en porta muestras y debido a que no son conductoras se les aplica un recubrimiento previo con una capa de oro-paladio; el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido se realiza en el equipo mostrado en la Figura 9.



Figura 8. Difractómetro BRUKER modelo FOCUS D8.



Figura 9. Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo 6300.

3.6 Pruebas de Lixiviación Dinámica

La prueba de lixiviación está regida por la Norma Oficial Mexicana de residuos peligrosos, la cual se ha descrito anteriormente y cuyos aspectos relevantes se resumen a continuación.

En esta norma se mencionan los parámetros que se deben considerar y la secuencia a seguir para realizar la prueba con la que se determina la cantidad de cromo presente en la solución lixiviada. Esta norma indica las siguientes condiciones para la prueba de lixiviación:

- 25 g de residuos sólidos
- Sistema rotatorio: 20 h, 30 ± 2 rpm, 23 ± 2 °C
- 500 ml de solución: ácido acético, $\text{pH} = 2.88 \pm 0.05$
- Filtrado de muestras lixiviadas
- Análisis de contenido de Cr en la solución

El sistema rotatorio para la prueba de lixiviación se muestra en la Figura 10, bajo los parámetros que establece la norma.



Figura 10. Equipo para realizar la prueba de lixiviación

IV. Resultados

4.1 Resultados de Difracción de Rayos X y MEB-EDS

4.1.1 Escoria A-1 ($\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$ y $0\% \text{FeS}_2$)

La Figura 11 presenta la micrografía de la escoria A-1 ($\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 0\%$) en la que se observa la presencia de silicatos de calcio. La Tabla 5 demuestra los resultados de microanálisis de los cristales de la Figura 11. La Figura 12 muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la escoria A-1 ($\text{CaO/SiO}_2 = 1$, $\text{FeS}_2 = 0\%$). En esta figura se muestra la presencia de las fases $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, de acuerdo a la indexación mediante las cartas reportadas en el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Así mismo, la fase predominante de acuerdo con las intensidades relativas es el $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, lo cual se confirma con el análisis por MEB de la Figura 11.

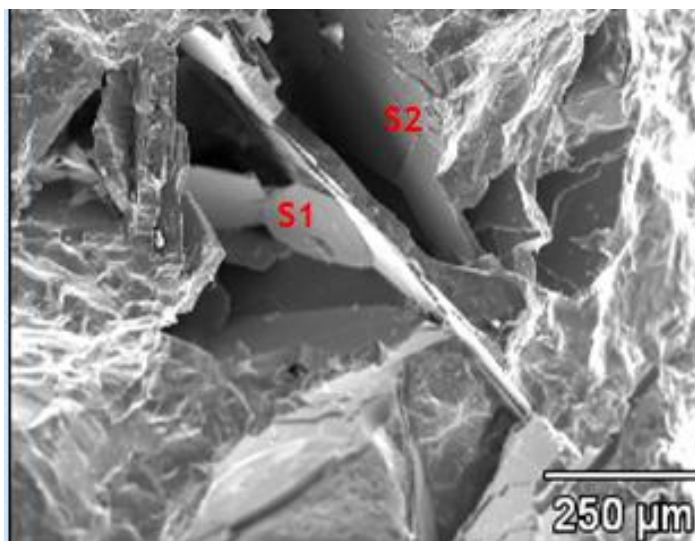


Figura 11. Micrografía de escoria A-1 ($\text{CaO/SiO}_2 = 1$, $\text{FeS}_2 = 0\%$). S1 y S2 son cristales de silicatos de calcio.

Tabla 5. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 11

Cristal	O-K	F-K	Si-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
S1	51.55	0.00	21.68	25.95	0.82	0.00	Ca ₃ Si ₂ O ₇
S2	61.10	0.00	17.95	20.53	0.42	0.00	Ca ₃ Si ₃ O ₉

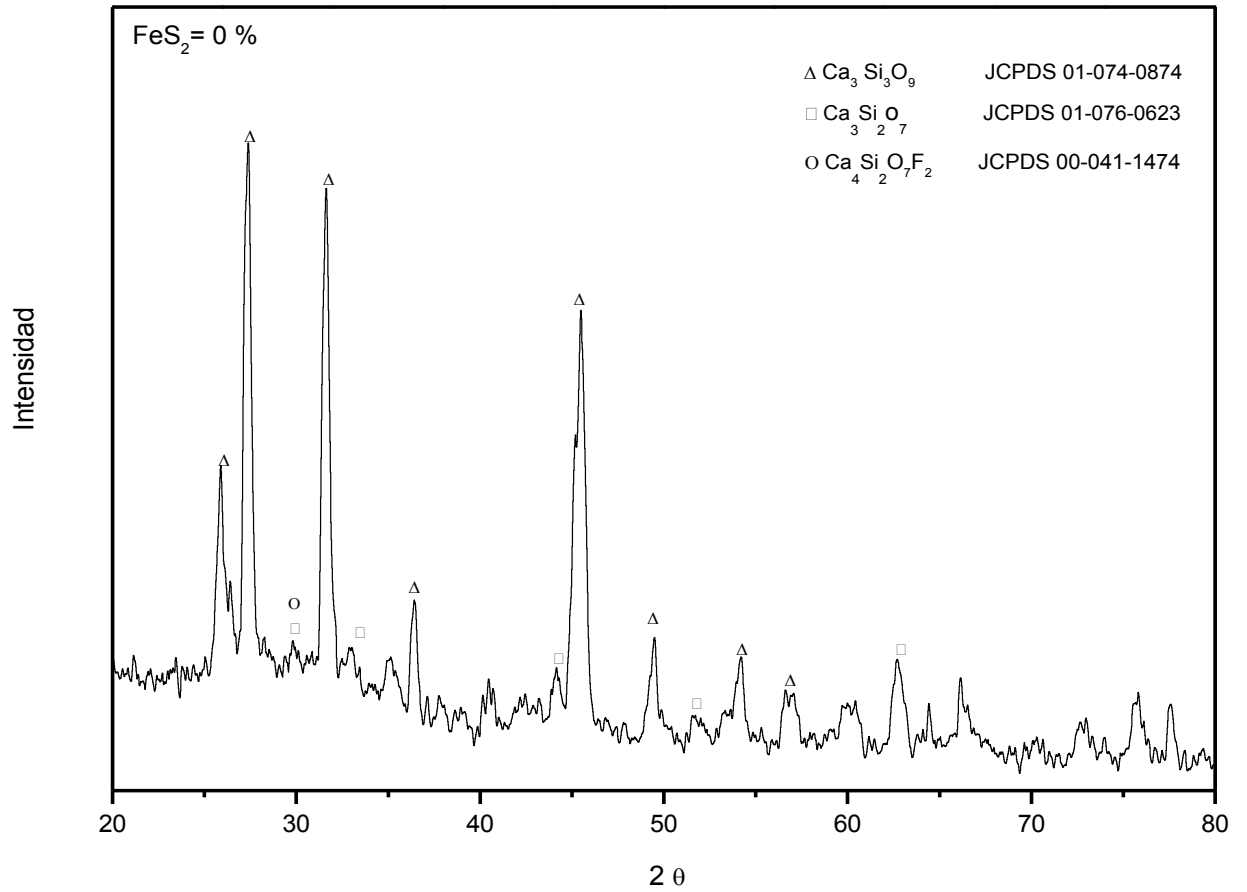
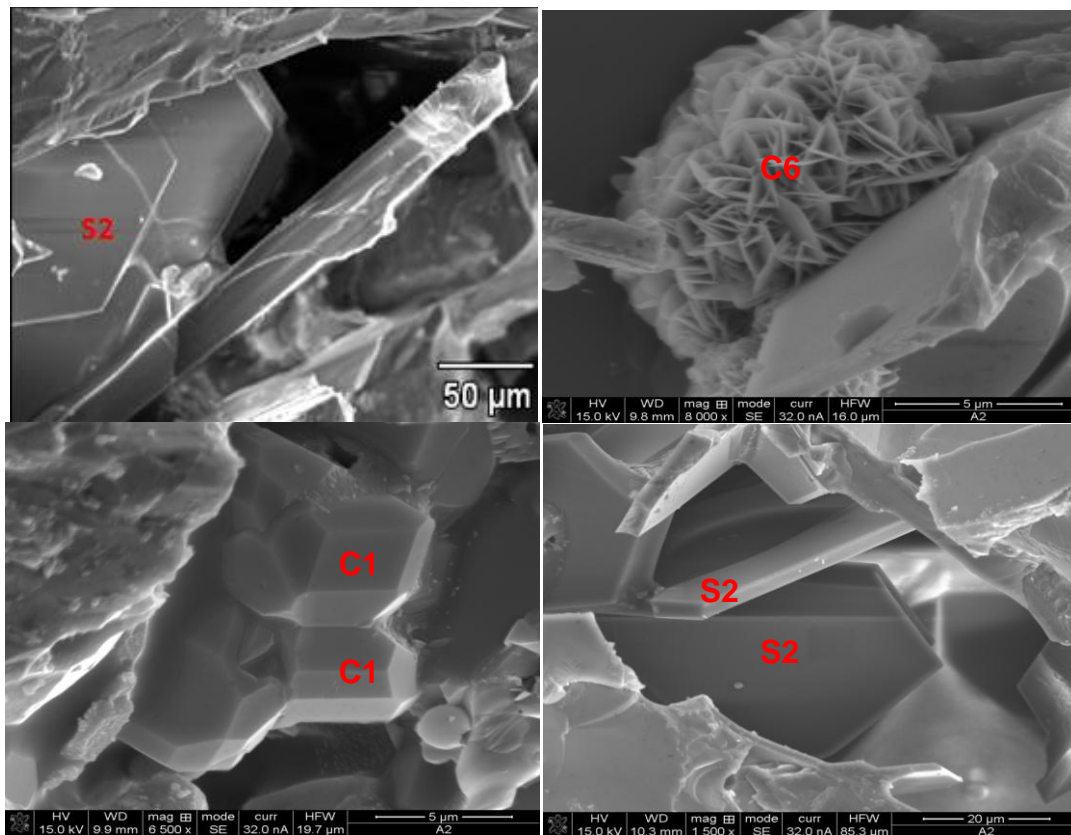


Figura 12. Patrón de difracción de la escoria A-1 (CaO/SiO₂= 1.0 y FeS₂ = 0%).

4.1.2 Escoria A-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ y 3% FeS_2)

La Figura 13 muestra las micrografías de la escoria A-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 3\%$). Los resultados de microanálisis se presentan en la Tabla 6; se observa la presencia de los compuestos $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, Fe_3O_4 y CaCr_2O_4 , el cual no se detectó en DRX. La Figura 14 muestra el patrón de DRX correspondiente a la escoria A-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$, $\text{FeS}_2 = 3\%$); se observa la presencia de las fases $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, Fe_3O_4 y Cr_3S_4 (el cual no se encontró en MEB), de acuerdo a la indexación mediante las cartas reportadas en el JCPDS. Las fases predominantes de acuerdo a las intensidades relativas son $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (cristales en forma de barras), $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (cristales en forma de placas hexagonales), $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$ (cristales en forma de granates) y Fe_3O_4 (cristales en forma de hojuelas) lo cual se confirma con el análisis por MEB de la Figura 13.



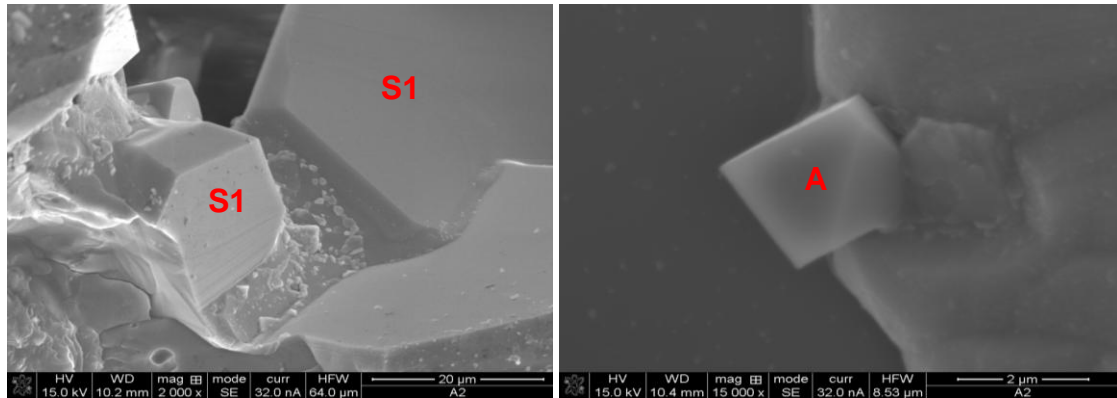


Figura 13. Micrografías de la escoria A-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 3\%$). S2 es $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, C6 es Fe_3O_4 y A es CaCr_2O_4 .

Tabla 6. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 13.

Cristal	O	F	Si	S	Ca	Cr	Fe	Compuesto
S2	63.84	0.29	17.62	0.00	17.99	0.24	0.02	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$
C6	12.07	0.95	4.84	7.32	4.61	6.73	63.47	Fe_3O_4
C1	29.37	2.32	26.19	2.06	21.37	18.54	0.15	$\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$
C1	26.04	1.79	27.84	3.60	22.16	18.57	0.00	$\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$
S2	21.33	1.03	34.45	2.34	38.60	2.07	0.18	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$
S2	38.57	1.91	23.40	1.11	27.70	7.15	0.16	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$
S1	33.62	1.95	32.04	3.24	27.94	0.98	0.22	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$
S1	38.30	1.23	30.36	1.89	27.32	0.82	0.09	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$
A	2.44	0.73	5.52	0.88	9.59	79.63	1.21	CaCr_2O_4

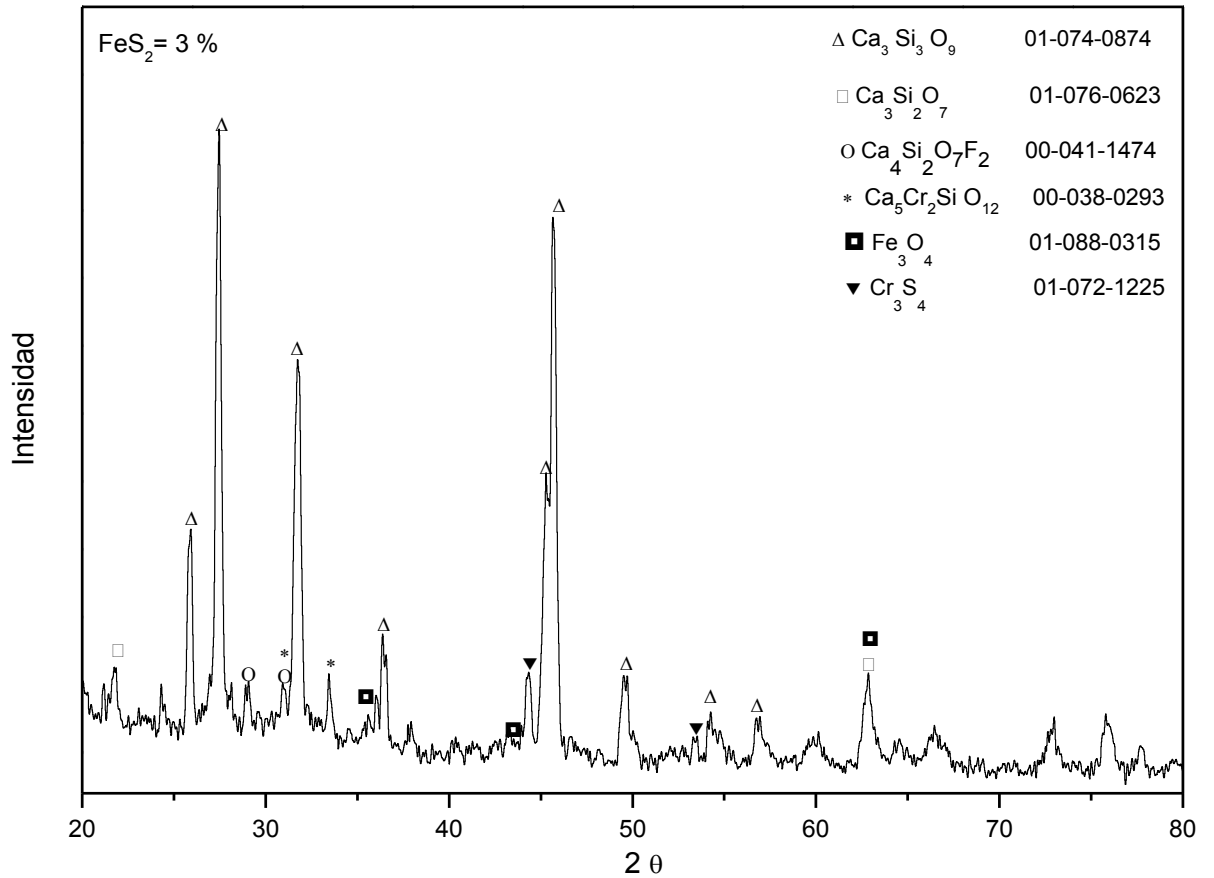


Figura 14. Patrón de difracción de la escoria A-2 (CaO/SiO₂= 1.0 y FeS₂ = 3%).

4.1.3 Escoria A-3 (CaO/SiO₂ = 1.0 y 6% FeS₂)

La Figura 15 muestra las micrografías de la escoria A-3 (CaO/SiO₂= 1.0 y FeS₂ = 6%). Los resultados de microanálisis se presentan en la Tabla 7 se observa la presencia de los compuestos Ca₃Si₃O₉, Ca₃Si₂O₇ y Cr₃S₄. La Figura 16 exhibe el patrón de DRX correspondiente a la escoria A-3 (CaO/SiO₂=1, FeS₂=6%). En esta figura se muestra la presencia de las fases Ca₃Si₃O₉, Ca₃Si₂O₇, Ca₄Si₂O₇F₂, Ca₅Cr₂SiO₁₂, Fe₃O₄, Cr₃S₄ y CaCrSi₄O₁₀, de acuerdo a la indexación mediante las cartas reportadas en el JCPDS. Las fases predominantes de acuerdo a las intensidades relativas son el Ca₃Si₃O₉ y Ca₃Si₂O₇, que forman cristales en forma de placas lo cual se confirma con el análisis por MEB de la Figura 15.

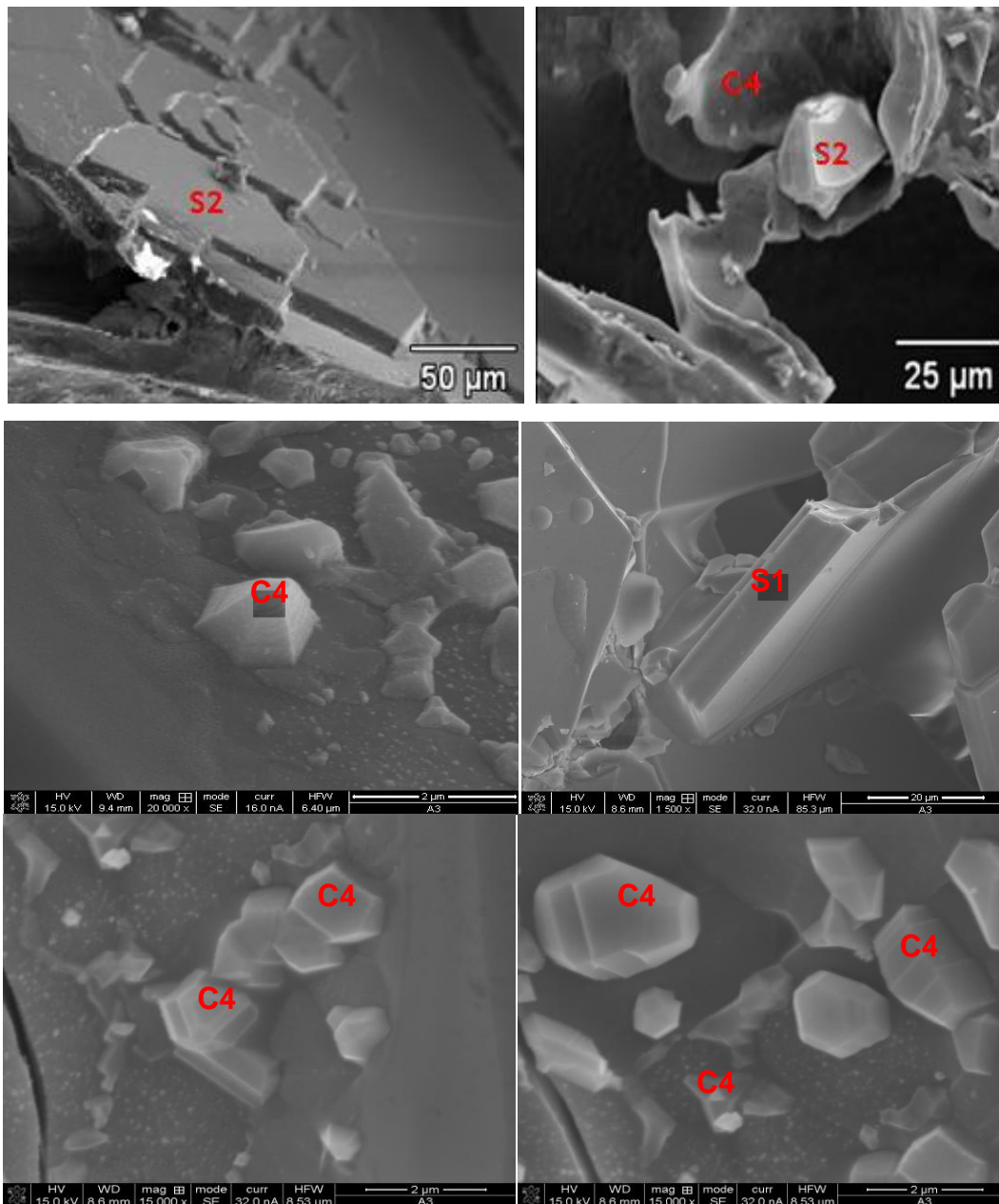


Figura 15. Micrografías de la escoria A-3 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$). S2 es $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ y C4 es Cr_3S_4 .

Tabla 7. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 15.

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
S2	57.40	0.00	20.17	0.00	20.10	1.91	0.42	Ca ₃ Si ₃ O ₉
S2	60.63	0.00	18.52	0.00	18.98	1.78	0.09	Ca ₃ Si ₃ O ₉
C4	0.00	0.00	1.49	48.61	2.05	47.57	0.28	Cr ₃ S ₄
C4	18.52	4.98	7.44	33.49	4.72	30.53	0.33	Cr ₃ S ₄
S1	14.76	0.00	32.86	6.54	43.37	1.69	0.79	Ca ₃ Si ₂ O ₇
C4	3.14	1.12	3.74	41.24	3.67	46.49	0.60	Cr ₃ S ₄
C4	3.30	0.91	10.78	30.35	9.73	44.41	0.52	Cr ₃ S ₄
C4	6.82	2.43	9.39	26.11	8.29	46.68	0.29	Cr ₃ S ₄
C4	2.63	0.40	10.12	32.94	8.60	44.74	0.58	Cr ₃ S ₄
C4	2.18	1.00	3.84	42.11	3.11	47.31	0.46	Cr ₃ S ₄

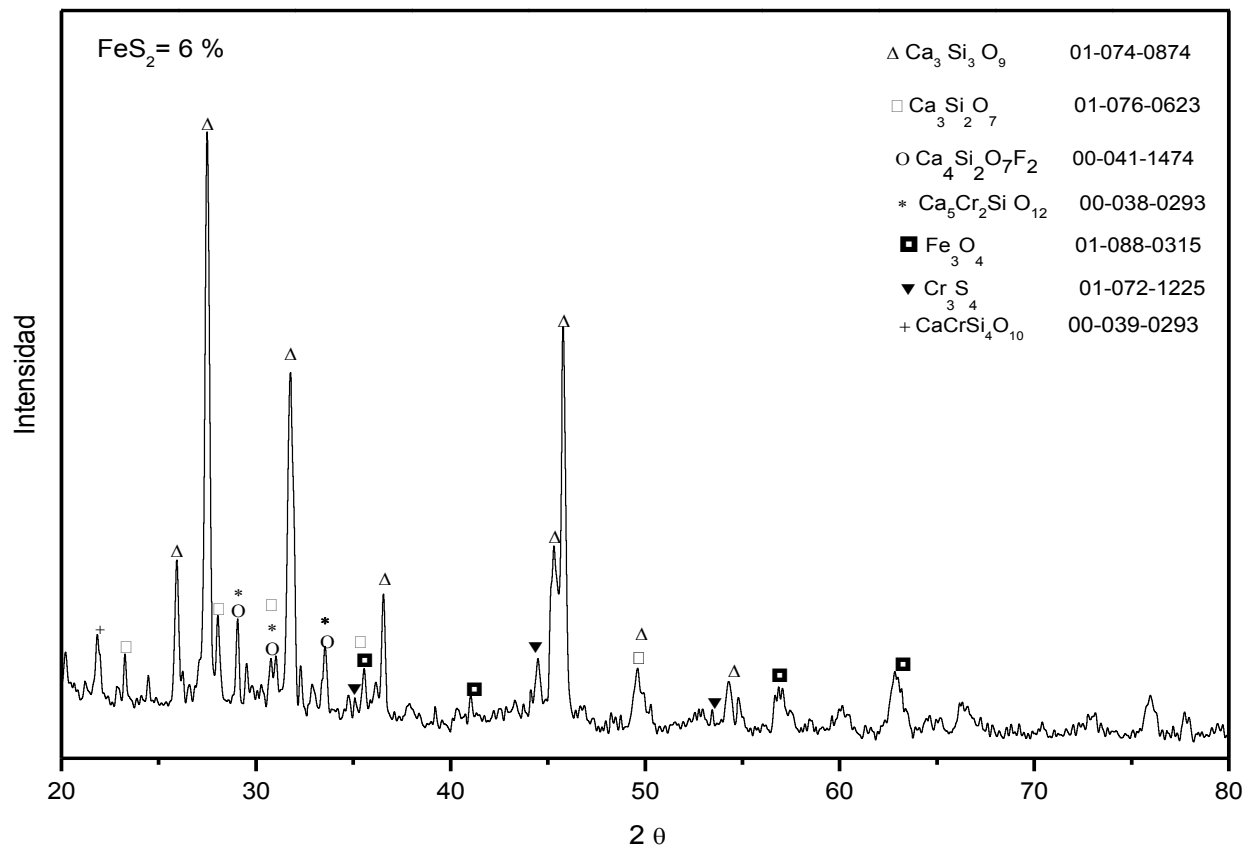


Figura 16. Patrón de difracción de la escoria A-3 (CaO/SiO₂= 1.0 y FeS₂ = 6%).

4.1.4 Escoria A-4 ($\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$ y $9\% \text{FeS}_2$)

La Figura 17 presenta las micrografías de la escoria A-4 ($\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 9\%$). Los resultados de microanálisis se exhiben en la Tabla 8 se observa la presencia de los compuestos $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, Cr_3S_4 y CaCr_2O_4 , el cual no se detectó en DRX.

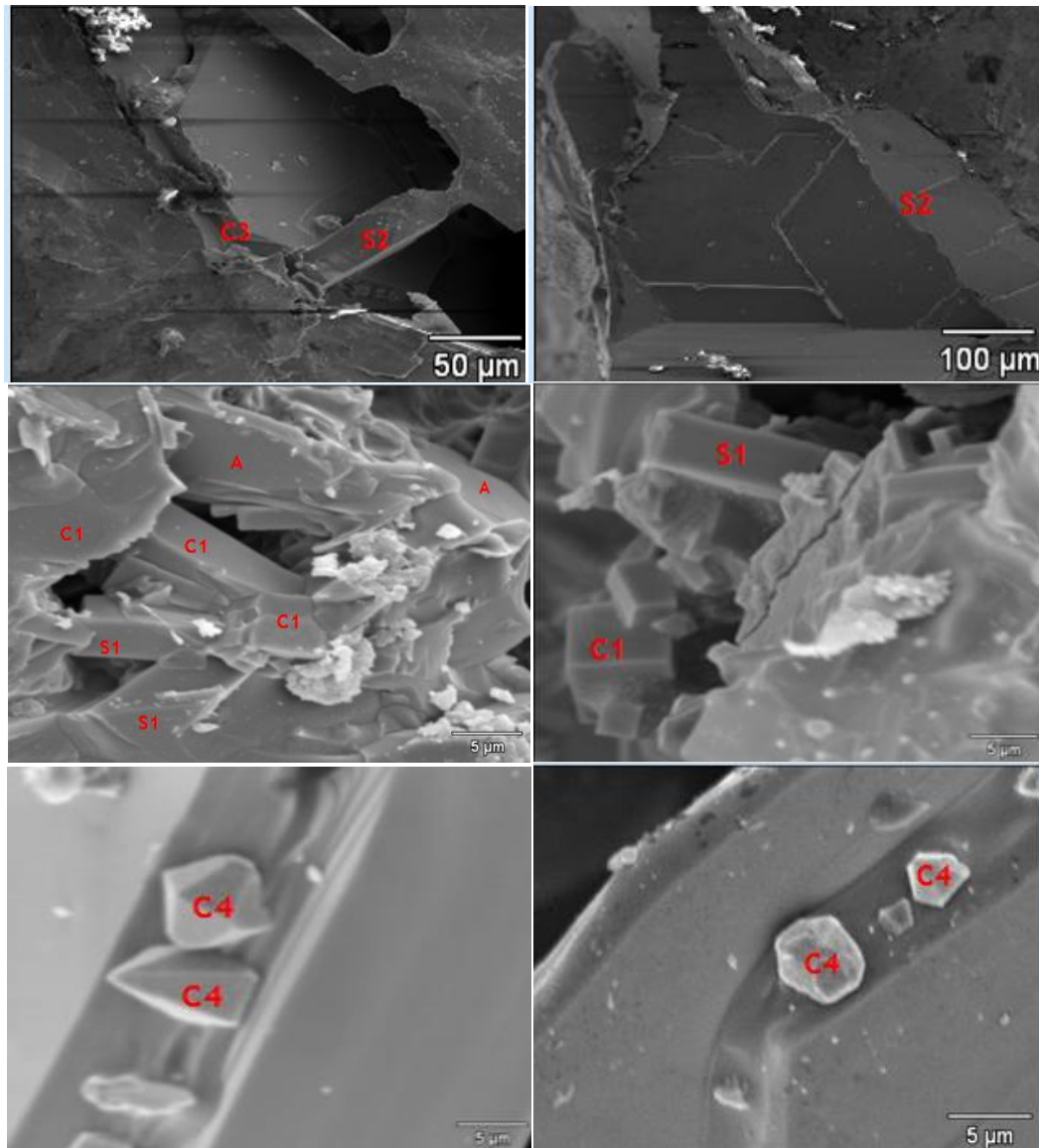


Figura 17. Micrografías de la escoria A-4 ($\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 9\%$). S2 es $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, C3 es $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, A es CaCr_2O_4 , C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ y C4 es Cr_3S_4 .

Tabla 8. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 17.

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
S2	35.54	0.00	32.25	0.00	32.21	0.00	0.00	Ca ₃ Si ₃ O ₉
C3	7.45	0.00	21.72	0.00	39.15	31.69	0.00	CaCrSi ₄ O ₁₀
S2	48.95	0.00	26.57	0.00	20.83	3.01	0.64	Ca ₃ Si ₃ O ₉
C1	48.57	0.77	9.24	0.00	35.12	5.08	1.22	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂
A	13.15	0.44	4.28	0.07	11.35	70.72	0.00	CaCr ₂ O ₄
A	35.19	0.00	5.65	0.00	14.72	43.89	0.55	CaCr ₂ O ₄
S1	40.26	4.60	11.63	0.00	40.17	2.29	1.05	Ca ₃ Si ₂ O ₇
C1	49.56	0.00	9.70	0.00	36.38	4.19	0.17	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂
S1	22.29	0.78	18.53	0.11	57.03	1.11	0.15	Ca ₃ Si ₂ O ₇
C1	27.87	0.92	19.40	0.00	42.61	9.20	0.00	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂
C1	57.12	3.68	10.20	1.31	21.73	4.61	1.35	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂
S1	42.35	2.31	8.22	0.21	39.90	3.33	3.68	Ca ₃ Si ₂ O ₇
C4	9.05	1.73	4.95	40.83	4.64	38.80	0.00	Cr ₃ S ₄
C4	4.95	0.00	4.41	40.96	5.07	43.19	1.42	Cr ₃ S ₄
C4	16.25	0.55	2.62	35.70	3.04	41.70	0.14	Cr ₃ S ₄
C4	30.28	2.49	5.47	27.91	5.79	28.02	0.04	Cr ₃ S ₄

La Figura 18 muestra las micrográficas de otra región de la escoria A-4. Los resultados de microanálisis se muestran en la Tabla 9 donde se observa la presencia de los compuestos Ca₃Si₃O₉, CaCrSi₄O₁₀, Ca₃Si₂O₇ y Cr₃S₄.

La Figura 19 muestra el patrón de DRX correspondiente a la escoria A-3 (CaO/SiO₂=1, FeS₂=6%). En esta figura se muestra la presencia de las fases Ca₃Si₃O₉, Ca₃Si₂O₇, Ca₄Si₂O₇F₂, Ca₅Cr₂SiO₁₂, Fe₃O₄, Cr₃S₄ y CaCrSi₄O₁₀, de acuerdo a la indexación mediante las cartas reportadas en el JCPDS. Así mismo, las fases predominantes de acuerdo con las intensidades relativas son el Ca₃Si₃O₉ y Ca₃Si₂O₇, que forma cristales en forma de barras y placas, lo cual se confirma con el análisis por MEB de las Figuras 17 y 18.

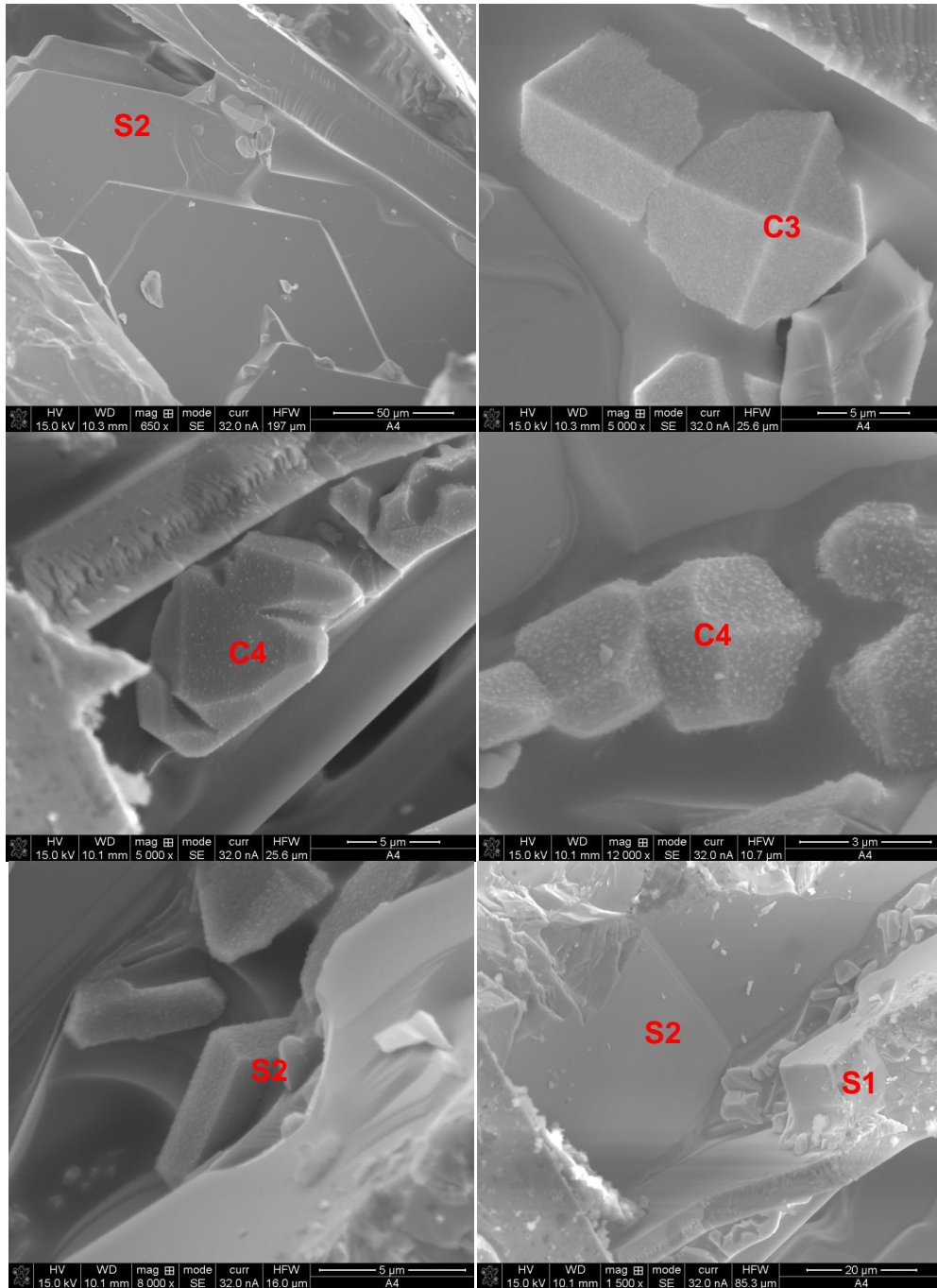


Figura 18. Micrográficas de la escoria A-4 ($\text{CaO/SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 9\%$). S2 es $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, C3 es $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ y C4 es Cr_3S_4 .

Tabla 9. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 18.

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
S2	27.43	0.84	36.12	3.93	30.81	0.74	0.13	Ca ₃ Si ₃ O ₉
C3	27.85	4.28	20.47	5.30	21.92	20.18	0.00	CaCrSi ₄ O ₁₀
C4	9.31	1.71	2.99	41.19	3.55	41.06	0.19	Cr ₃ S ₄
C4	11.36	1.99	4.03	40.30	3.65	38.43	0.24	Cr ₃ S ₄
S2	17.1	1.09	25.75	6.96	22.31	26.25	0.54	Ca ₃ Si ₃ O ₉
S2	28.46	0.63	33.40	6.69	29.34	1.23	0.25	Ca ₃ Si ₃ O ₉
S1	20.1	0.00	29.13	7.60	38.61	4.18	0.39	Ca ₃ Si ₂ O ₇

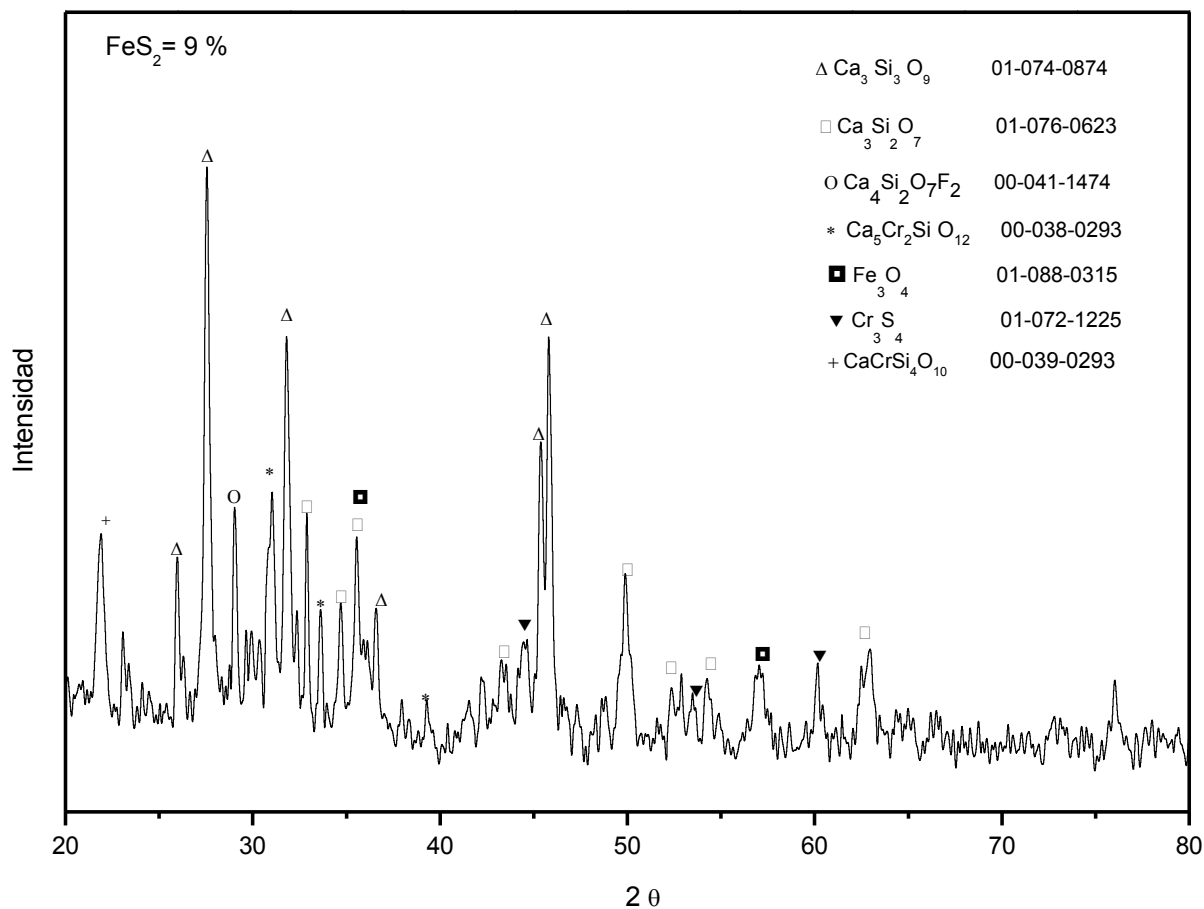


Figura 19. Patrón de difracción de la escoria A-4 (CaO/SiO₂= 1.0 y FeS₂ = 9%).

4.2.1 Escoria B-1 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $0\% \text{FeS}_2$)

La Figura 20 muestra las micrografías de la escoria B-1 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 0\%$). Los resultados de microanálisis de la Tabla 10 muestran la presencia de los compuestos $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, CaCr_2O_4 , $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, Ca_2SiO_4 y $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. La Figura 21 muestra el patrón de DRX de la escoria B-1 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$, $\text{FeS}_2 = 0\%$). En esta figura se muestra la presencia de las fases Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, CaCr_2O_4 , y Cr_2O_3 de acuerdo a la indexación mediante las cartas reportadas en el JCPDS. Así mismo, las fases predominantes de acuerdo con las intensidades relativas son Ca_2SiO_4 y $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, que forman cristales en forma de barras lo cual se confirma con el análisis por MEB de las Figura 20.

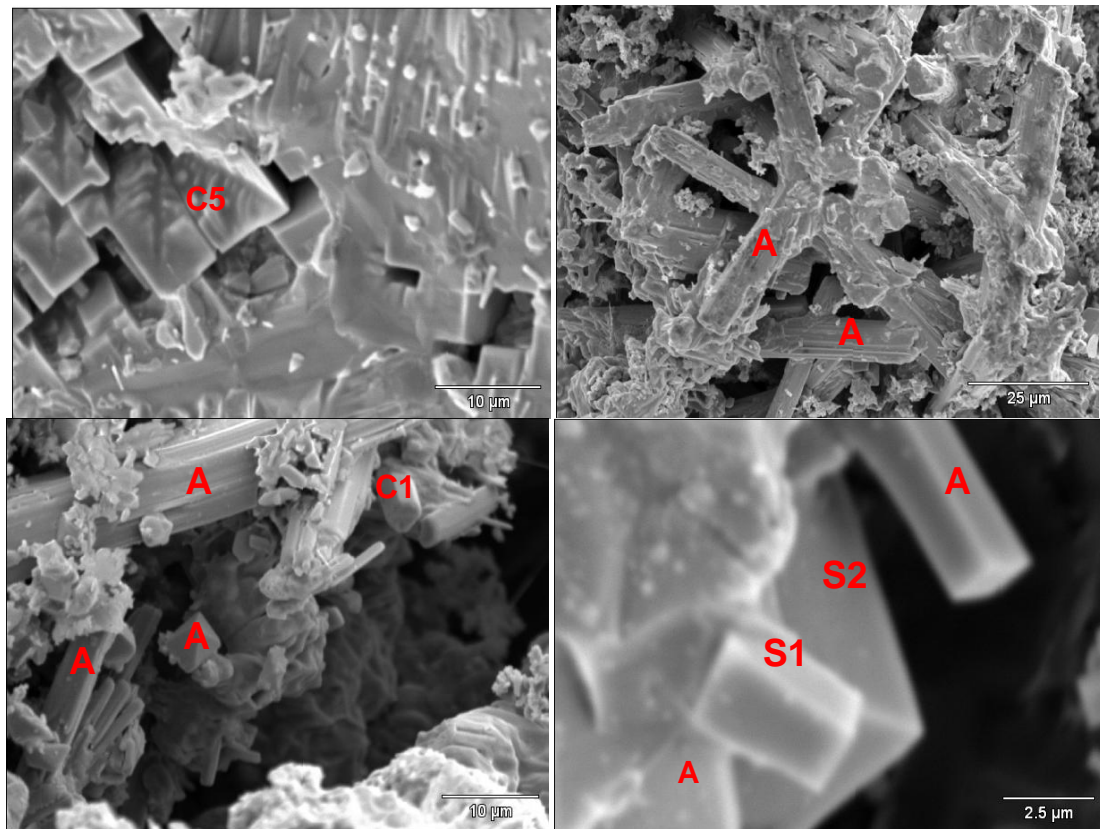


Figura 20. Micrografías de la escoria B-1 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 0$). C5 es $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, A es CaCr_2O_4 , C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, S2 es Ca_2SiO_4 y S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$.

Tabla 10. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 20

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
C5	68.92	15.82	7.17	0.78	6.02	1.29	0.00	Ca ₄ Si ₂ O ₇ F ₂
A	24.83	2.83	1.04	0.66	22.25	48.01	0.37	CaCr ₂ O ₄
A	50.96	1.97	1.13	1.57	16.60	27.65	0.11	CaCr ₂ O ₄
A	35.20	1.35	2.90	3.56	38.53	18.23	0.23	CaCr ₂ O ₄
C1	62.57	0.00	6.14	4.26	21.47	5.55	0.00	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂
A	21.71	0.48	0.47	0.00	19.82	57.36	0.16	CaCr ₂ O ₄
A	57.16	0.93	0.44	0.10	12.82	28.43	0.13	CaCr ₂ O ₄
A	50.71	1.97	3.70	0.13	11.16	31.64	0.69	CaCr ₂ O ₄
S1	46.10	2.42	24.68	0.06	25.65	1.07	0.00	Ca ₃ Si ₂ O ₇
S2	51.21	3.37	16.47	0.11	27.84	1.00	0.00	Ca ₂ SiO ₄
A	46.42	1.97	6.53	0.05	7.45	36.67	0.90	CaCr ₂ O ₄

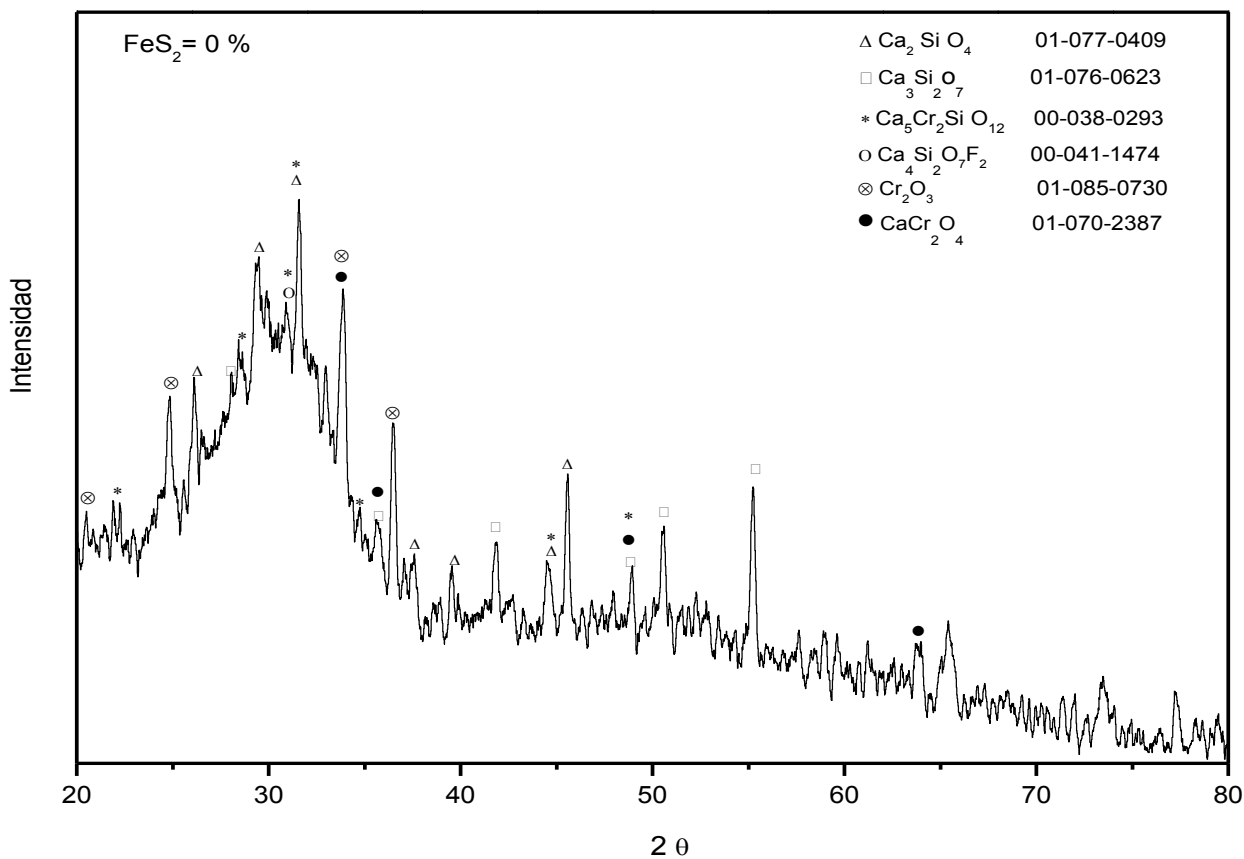


Figura 21. Patrón de difracción de la escoria B-1 (CaO/SiO₂= 2.0 y FeS₂= 0)

4.2.2 Escoria B-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y 3% FeS_2)

La Figura 22 muestra las micrografías de la escoria B-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 3\%$). Los resultados de microanálisis se muestran en la Tabla 11 se observa la presencia de los compuestos $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, CaCr_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, Ca_2SiO_4 y Cr_2O_3 .

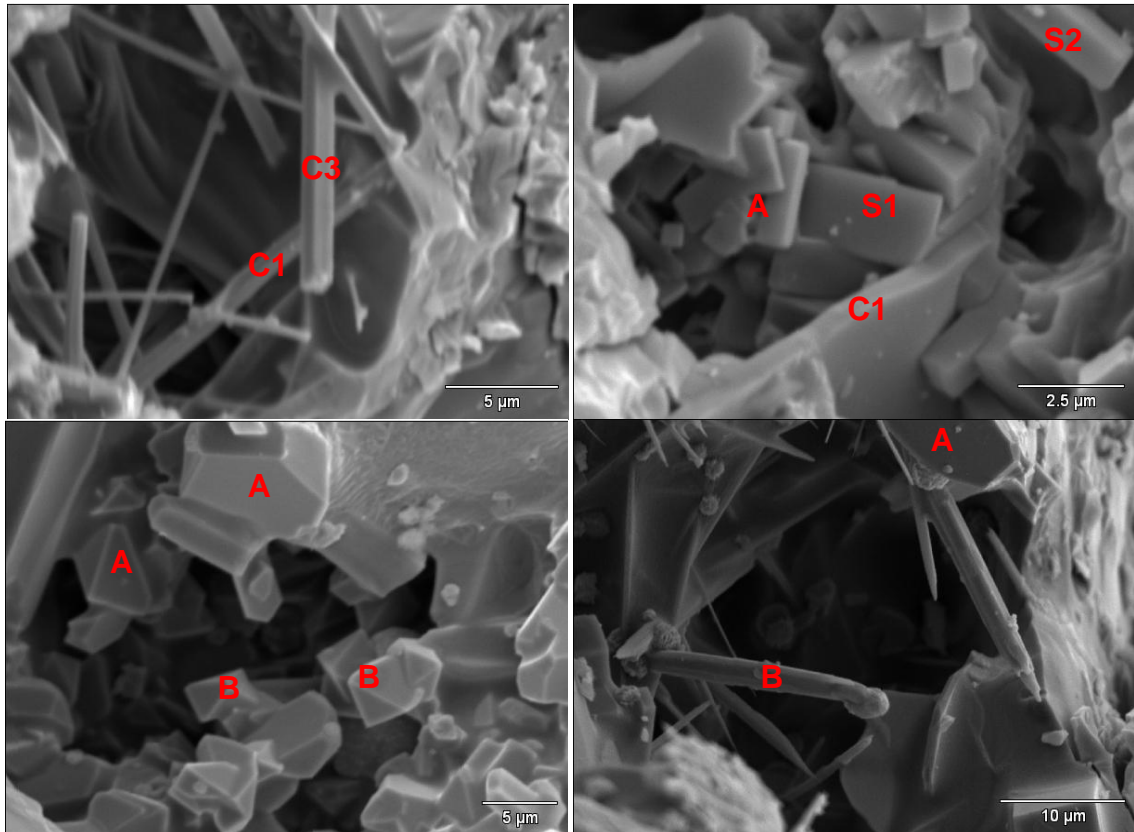


Figura 22. Micrografías de la escoria B-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 3\%$). C3 es $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, S2 es Ca_2SiO_4 , A es CaCr_2O_4 , S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ y B es Cr_2O_3 .

Tabla 11. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 22.

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
C3	52.89	1.75	4.54	0.00	24.57	15.60	0.66	CaCrSi ₄ O ₁₀
C1	26.72	0.00	9.39	0.27	38.18	24.67	0.77	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂
S2	63.66	0.05	8.48	0.00	25.05	2.18	0.56	Ca ₂ SiO ₄
A	59.25	0.54	1.27	0.00	6.44	31.58	0.92	CaCr ₂ O ₄
S1	39.33	2.38	8.46	0.00	46.83	2.32	0.67	Ca ₃ Si ₂ O ₇
C1	56.36	0.76	8.19	0.01	28.79	5.16	0.74	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂
A	27.37	0.00	2.53	0.06	6.61	55.75	1.35	CaCr ₂ O ₄
A	10.91	0.28	1.83	0.00	5.69	78.69	1.07	CaCr ₂ O ₄
B	56.69	0.00	1.48	0.00	1.91	29.44	0.30	Cr ₂ O ₃
B	59.18	1.31	1.89	0.00	2.67	26.71	0.36	Cr ₂ O ₃
B	31.07	0.84	1.10	0.30	4.87	61.61	0.21	Cr ₂ O ₃
A	54.84	2.11	2.89	0.34	15.30	24.31	0.21	CaCr ₂ O ₄

La Figura 23 muestra las micrográficas de otra región de la escoria B-2. Los resultados de microanálisis reportados en la Tabla 12 muestran la presencia de los compuestos Ca₅(SiO₄)₂SO₄, CaCr₂O₄, Ca₅Cr₂SiO₁₂, FeCr₂O₄ y Ca₃Si₂O₇.

La Figura 24 muestra el patrón de DRX de la escoria B-2 (CaO/SiO₂=2, FeS₂=3%). Se muestra la presencia de las fases Ca₂SiO₄, Ca₃Si₂O₇, Ca₄Si₂O₇F₂, Ca₅Cr₂SiO₁₂, CaCr₂O₄, Ca₅(SiO₄)₂SO₄, FeCr₂O₄, Fe₃O₄, Cr₃S₄ y Cr₂O₃ de acuerdo a la indexación mediante las cartas reportadas en el JCPDS. Así mismo, las fases predominantes de acuerdo con las intensidades relativas son Ca₂SiO₄ y Ca₃Si₂O₇, que forman cristales en forma de barras lo cual se confirma con el análisis por MEB de las Figura 22.

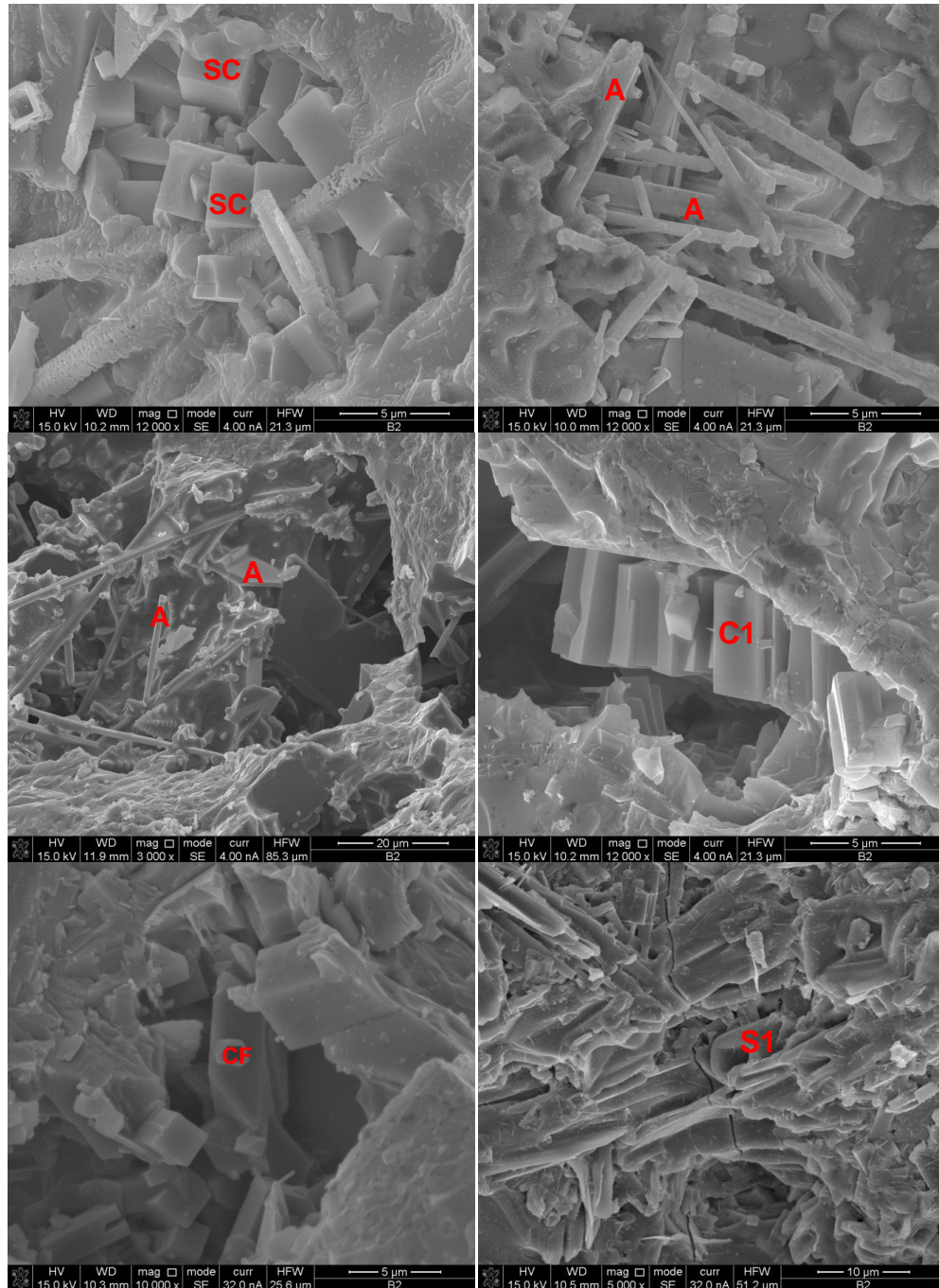


Figura 23. Micrografías de la escoria B-2 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 3\%$). SC es $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, A es CaCr_2O_4 , C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, CF es FeCr_2O_4 y S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$.

Tabla 12. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 23.

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
SC	35.23	1.93	7.86	17.25	32.92	2.27	2.54	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$
SC	34.92	3.00	7.11	17.31	32.52	2.58	2.56	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$
A	8.19	0.97	1.50	3.96	22.92	55.12	7.35	CaCr_2O_4
A	18.67	2.39	1.84	5.59	20.79	45.85	4.88	CaCr_2O_4
A	28.34	1.25	2.78	1.99	7.47	57.72	0.44	CaCr_2O_4
A	6.94	2.04	6.40	3.90	23.97	56.08	0.67	CaCr_2O_4
C1	15.60	1.12	9.51	2.15	56.76	8.75	6.12	$\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$
CF	4.89	0.00	4.47	2.30	8.70	55.10	24.54	FeCr_2O_4
S1	8.31	1.62	24.05	4.73	58.54	1.40	1.34	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$

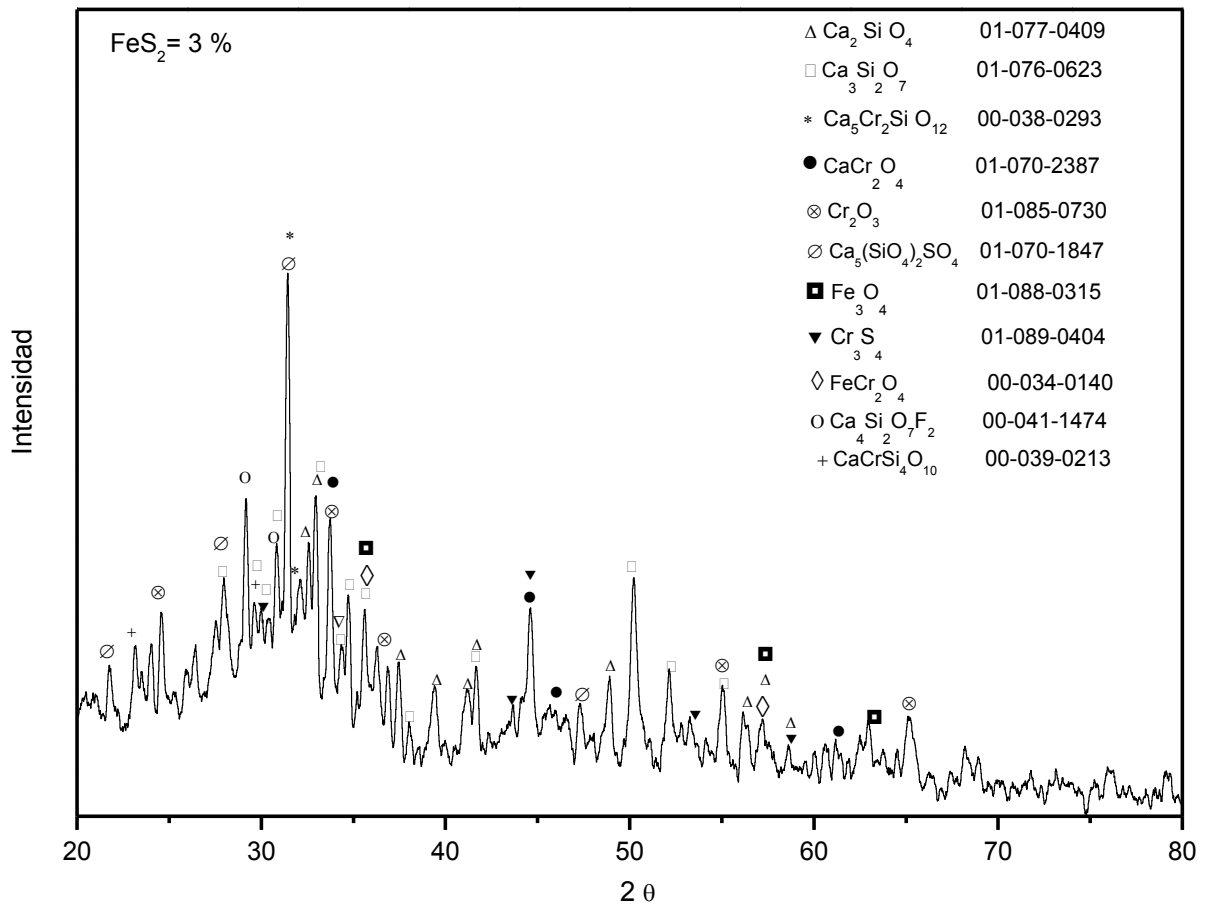


Figura 24. Patrón de difracción de la escoria B-2 (CaO/SiO₂ = 2.0 y FeS₂ = 3%).

4.2.3 Escoria B-3 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y 6% FeS_2)

La Figura 25 muestra las micrografías de la escoria B-3 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$). Los resultados de microanálisis de la Tabla 13 muestran la presencia de las especies CaCr_2O_4 , $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ y FeCr_2O_4 .

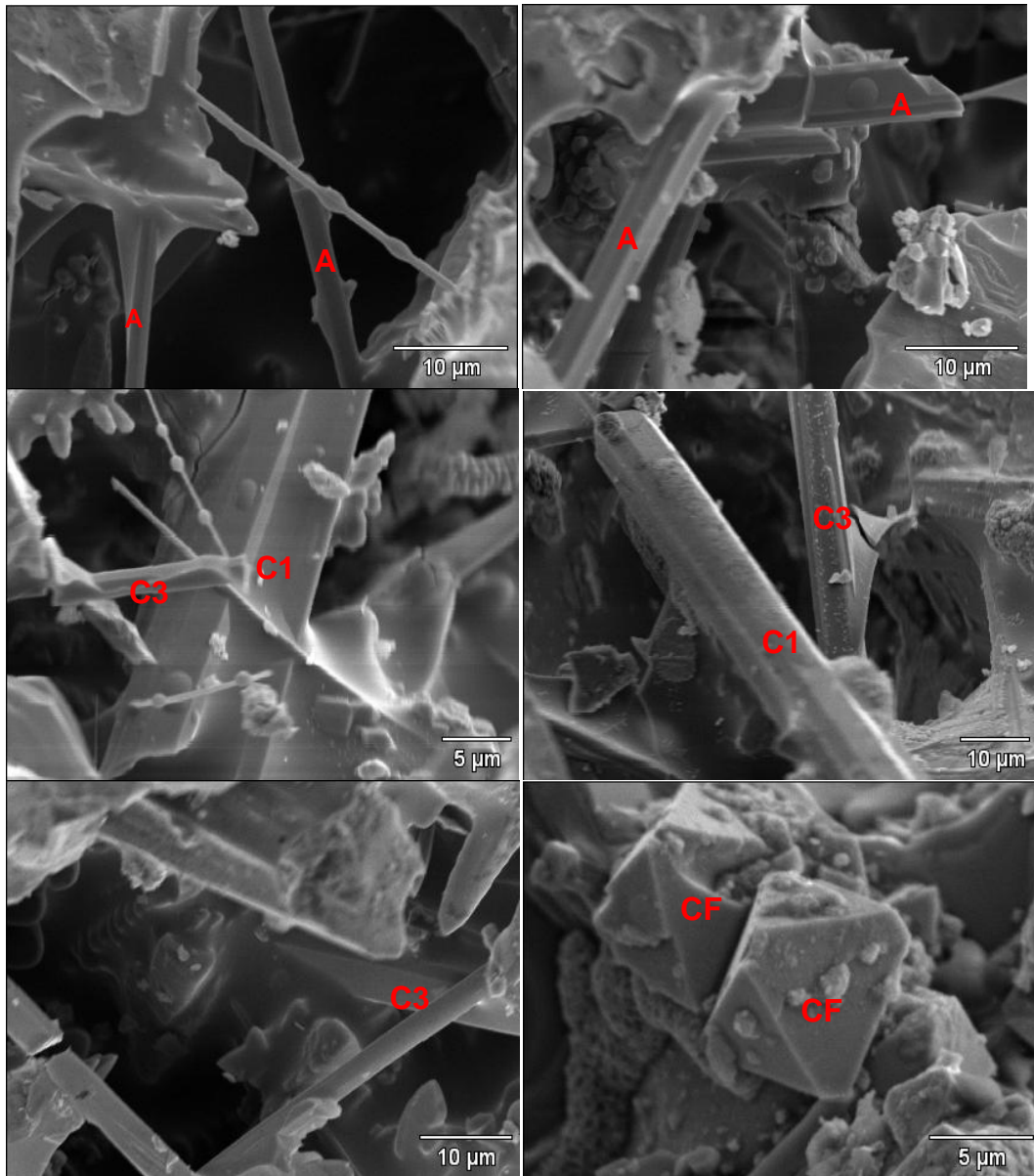


Figura 25. Micrografías de la escoria B-3 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$). A es CaCr_2O_4 , C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, C3 es $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ y CF es FeCr_2O_4 .

Tabla 13. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 25

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
A	61.08	2.49	6.96	0.25	14.76	14.29	0.16	CaCr ₂ O ₄
A	49.42	1.75	5.51	1.97	33.90	7.02	0.43	CaCr ₂ O ₄
A	47.07	1.27	4.68	0.13	19.12	27.72	0.00	CaCr ₂ O ₄
A	57.19	2.61	4.93	0.04	15.80	19.05	0.37	CaCr ₂ O ₄
C1	61.05	3.76	10.25	0.39	16.08	8.23	0.26	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂
C3	48.29	0.49	6.77	1.68	18.87	23.47	0.43	CaCrSi ₄ O ₁₀
C1	62.63	0.72	9.22	2.69	16.18	8.34	0.21	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂
C3	60.49	0.00	6.47	1.78	16.01	15.16	0.10	CaCrSi ₄ O ₁₀
C3	28.29	0.00	10.31	12.15	22.23	27.02	0.00	CaCrSi ₄ O ₁₀
CF	50.10	0.00	1.40	0.26	2.17	28.99	17.07	FeCr ₂ O ₄
CF	54.87	0.00	0.89	0.00	2.16	26.26	15.82	FeCr ₂ O ₄

La Figura 26 muestra las micrografías de una segunda región de la escoria B-3 (CaO/SiO₂= 2.0 y FeS₂ = 6%). Los resultados de microanálisis se muestran en la Tabla 14 se observa la presencia de los compuestos Cr₂O₃, CaCr₂O₄, Ca₃Si₂O₇, Ca₂SiO₄, FeS•Cr₂S₃, Ca₄Si₂O₇F₂ y Cr₃S₄.

La Figura 27 muestra las micrografías de una tercera región de la escoria B-3 (CaO/SiO₂= 2.0 y FeS₂ = 6%). Los resultados de microanálisis se muestran en la Tabla 15 se observa la presencia de los compuestos Cr₂O₃, Cr₃S₄ y CaCr₂O₄.

La Figura 28 muestra las micrografías de una cuarta región de la escoria B-3. Los resultados de microanálisis se muestran en la Tabla 16 se observa la presencia de los compuestos Ca₅Cr₂SiO₁₂, CaCrSi₄O₁₀, y CaCr₂O₄.

La Figura 29 muestra el patrón de DRX de la escoria B-3 (CaO/SiO₂=2, FeS₂=6%). Se muestra la presencia de las fases Ca₂SiO₄, Ca₃Si₂O₇, Ca₄Si₂O₇F₂, Ca₅Cr₂SiO₁₂, CaCr₂O₄, Ca₅(SiO₄)₂SO₄, FeCr₂O₄, Fe₃O₄, FeS•Cr₂S₃, Cr₃S₄ y Cr₂O₃ de acuerdo a la indexación mediante las cartas reportadas en el JCPDS. Así mismo, las fases predominantes de acuerdo con las intensidades

relativas son Ca_2SiO_4 y $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, que forman cristales en forma de barras lo cual se confirma con el análisis por MEB de las Figura 26.

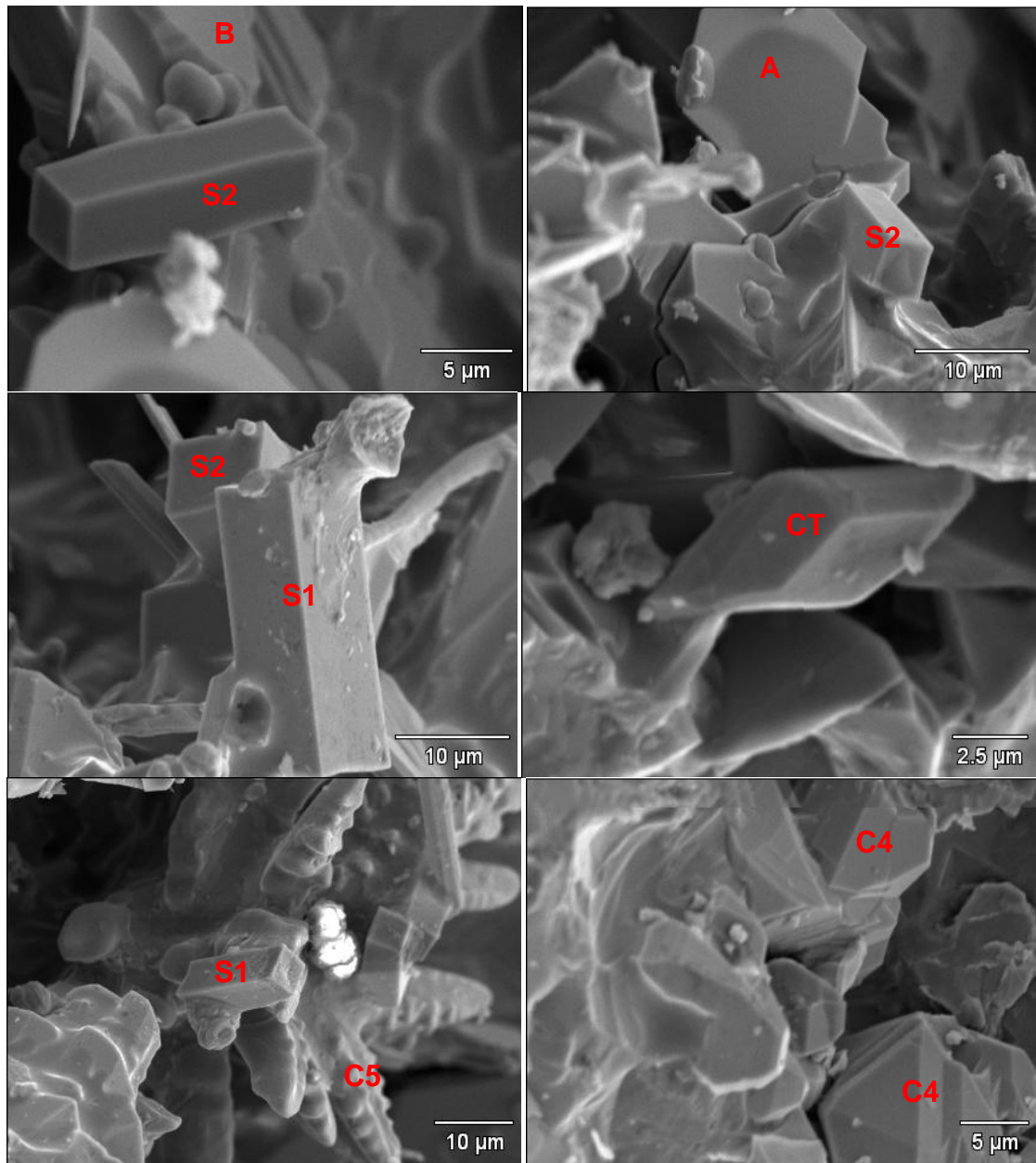


Figura 26. Micrografías de la escoria B-3 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$). B es Cr_2O_3 , A es CaCr_2O_4 , S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, S2 es Ca_2SiO_4 , CT es $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$, C5 es $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ y C4 es Cr_3S_4 .

Tabla 14. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 26

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
S2	73.84	0.99	5.96	0.29	16.99	1.67	0.26	Ca ₂ SiO ₄
B	66.00	3.57	1.45	0.15	3.06	25.35	0.42	Cr ₂ O ₃
A	61.50	1.41	4.66	0.02	6.32	25.97	0.13	CaCr ₂ O ₄
S2	70.06	2.38	6.42	0.49	17.34	2.71	0.60	Ca ₂ SiO ₄
S1	69.92	0.87	7.53	0.34	19.57	1.19	0.58	Ca ₃ Si ₂ O ₇
S2	40.22	1.45	3.38	0.60	23.73	29.42	1.20	Ca ₂ SiO ₄
CT	6.95	0.23	2.52	38.81	3.95	37.35	10.19	FeS•Cr ₂ S ₃
S1	56.87	2.88	8.54	2.35	24.31	3.86	1.19	Ca ₃ Si ₂ O ₇
C5	48.14	11.29	13.03	0.21	25.81	1.19	0.32	Ca ₄ Si ₂ O ₇ F ₂
C4	4.57	3.14	0.34	47.16	1.66	42.24	0.90	Cr ₃ S ₄
C4	8.10	2.28	0.84	45.35	1.81	40.52	1.10	Cr ₃ S ₄

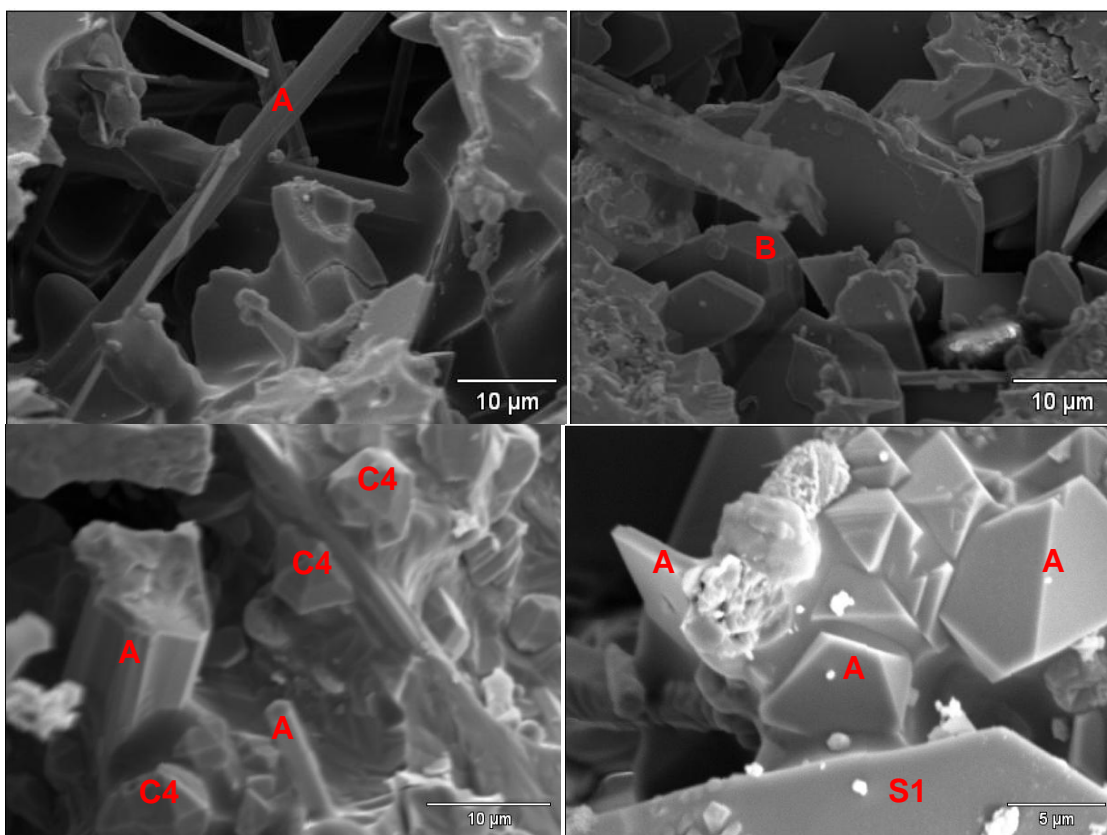


Figura 27. Micrográficas de la escoria B-3 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$). S1 es $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, B es Cr_2O_3 , C4 es Cr_3S_4 y A es CaCr_2O_4 .

Tabla 15. Composición de los cristales en %Atómico de la Figura 27

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
A	20.03	1.23	4.81	1.11	33.91	36.31	2.60	CaCr ₂ O ₄
B	44.96	1.12	0.99	0.04	1.90	50.71	0.29	Cr ₂ O ₃
C4	0.00	3.29	1.28	48.21	2.97	43.05	1.20	Cr ₃ S ₄
A	25.81	2.16	5.79	3.84	24.25	37.35	0.81	CaCr ₂ O ₄
C4	6.84	2.17	1.56	43.13	4.14	40.99	1.16	Cr ₃ S ₄
A	54.14	3.12	4.83	0.49	16.47	19.90	1.05	CaCr ₂ O ₄
C4	3.40	1.50	3.83	42.80	8.57	39.19	0.71	Cr ₃ S ₄
A	55.66	0.00	1.27	0.00	4.95	33.27	4.86	CaCr ₂ O ₄
S1	47.37	0.76	20.00	0.54	30.57	0.62	0.15	Ca ₃ Si ₂ O ₇
A	59.81	1.13	4.12	1.26	8.72	24.59	0.37	CaCr ₂ O ₄
A	51.44	0.00	4.07	0.32	7.02	33.25	3.90	CaCr ₂ O ₄

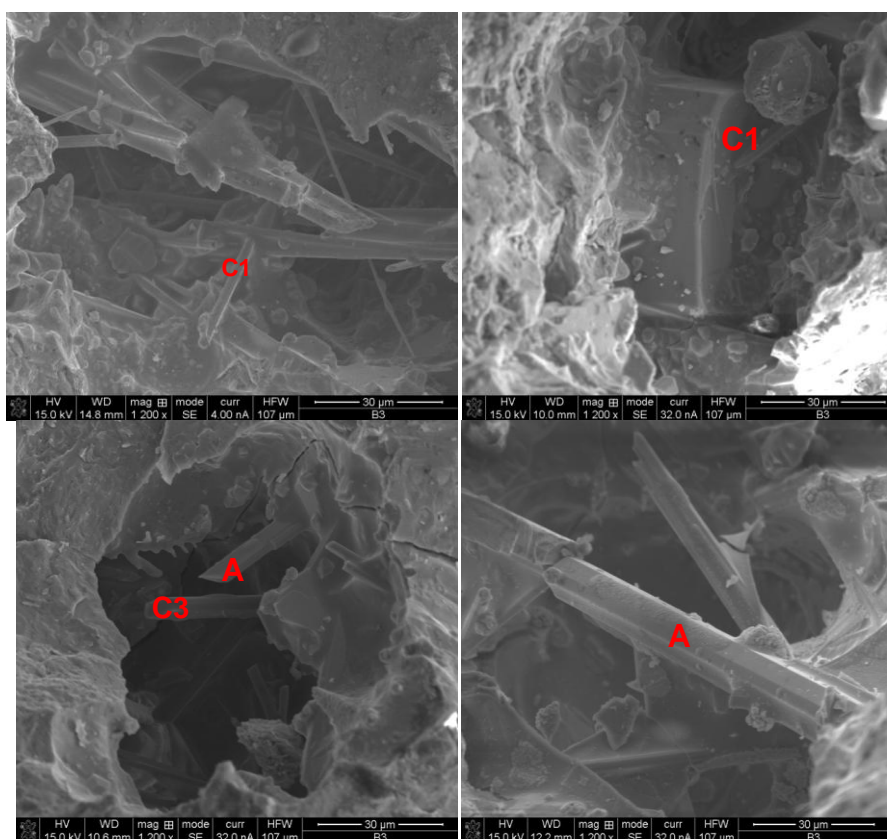


Figura 28. Micrografías de la escoria B-3 ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 6\%$). C1 es $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, C3 es $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, y A es CaCr_2O_4 .

Tabla 16. Composición de los cristales de la Figura 28

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
C1	19.57	0.37	19.75	3.02	38.68	18.06	0.55	$\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$
C1	27.94	2.10	14.84	9.77	30.09	13.09	2.06	$\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$
C3	16.31	1.84	17.02	4.96	30.82	28.25	0.79	$\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$
A	4.28	1.71	3.65	2.13	24.59	59.84	3.80	CaCr_2O_4
A	32.83	2.91	7.08	5.80	20.88	29.88	0.62	CaCr_2O_4

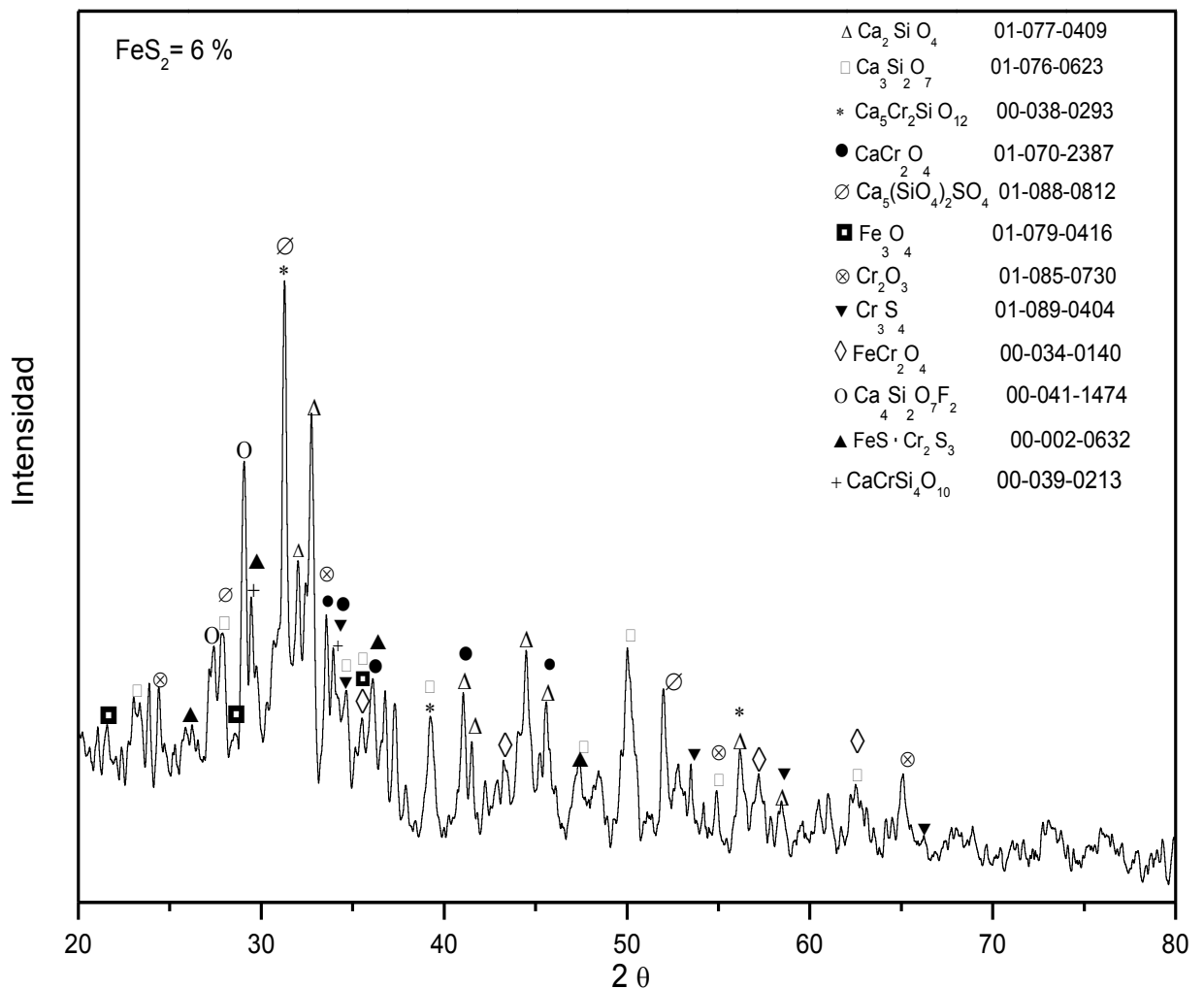


Figura 29. Patrón de difracción de la escoria B-3 (CaO/SiO₂= 2.0 y FeS₂ = 6%).

4.2.4 Escoria B-4 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y 9% FeS_2)

La Figura 30 muestran las micrografías de la escoria B-4 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 9\%$). El resultado de microanálisis se muestra en la Tabla 17 se observa la presencia de los compuestos Fe_3O_4 y FeCr_2O_4 . La Figura 31 muestra el patrón de DRX de la escoria B-3 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$, $\text{FeS}_2 = 6\%$). Se muestra la presencia de las fases Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, CaCr_2O_4 , $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, FeCr_2O_4 , Fe_3O_4 , $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$, Cr_3S_4 y Cr_2O_3 de acuerdo a la indexación mediante las cartas reportadas en el JCPDS. Así mismo, las fases predominantes de acuerdo con las intensidades relativas son Ca_2SiO_4 y $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, en el análisis por MEB no se encontraron cristales de estas especies; debido a diversos factores como la evaporación de la muestra que no haya conducido o que no hayan cristalizado; sin embargo en la Figura 30 se observan cristales en forma de octaedros formados por Fe_3O_4 y cristales en forma de pirámides aparentemente huecas de FeCr_2O_4 .

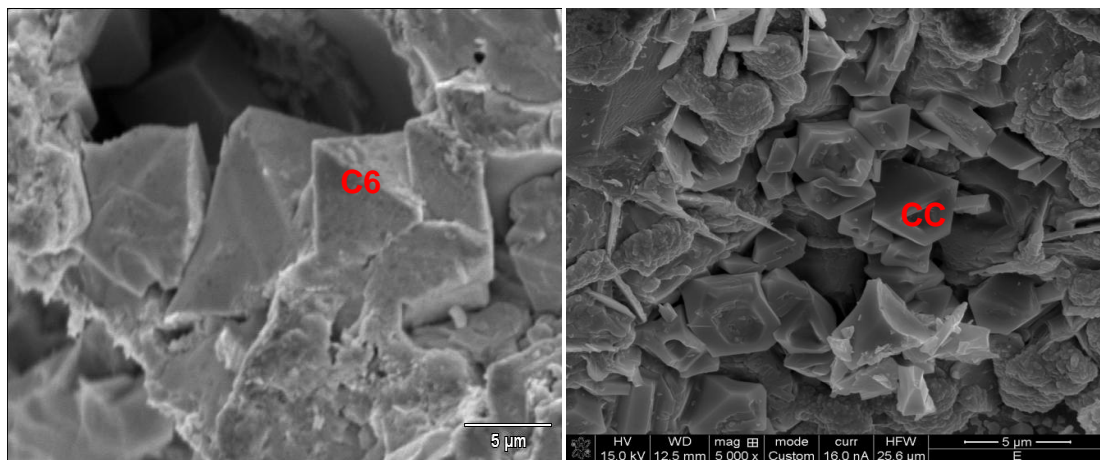


Figura 30. Micrografías de la escoria B-4 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 9\%$). C6 es Fe_3O_4 , CC es FeCr_2O_4 .

Tabla 17. Composición de los cristales de la Figura 30

Cristal	O-K	F-K	Si-K	S-K	Ca-K	Cr-K	Fe-K	Compuesto
C6	21.99	0.00	0.54	4.05	3.44	0.86	69.12	Fe ₃ O ₄
CC	17.83	0.00	1.20	5.36	1.89	45.90	27.82	FeCr ₂ O ₄

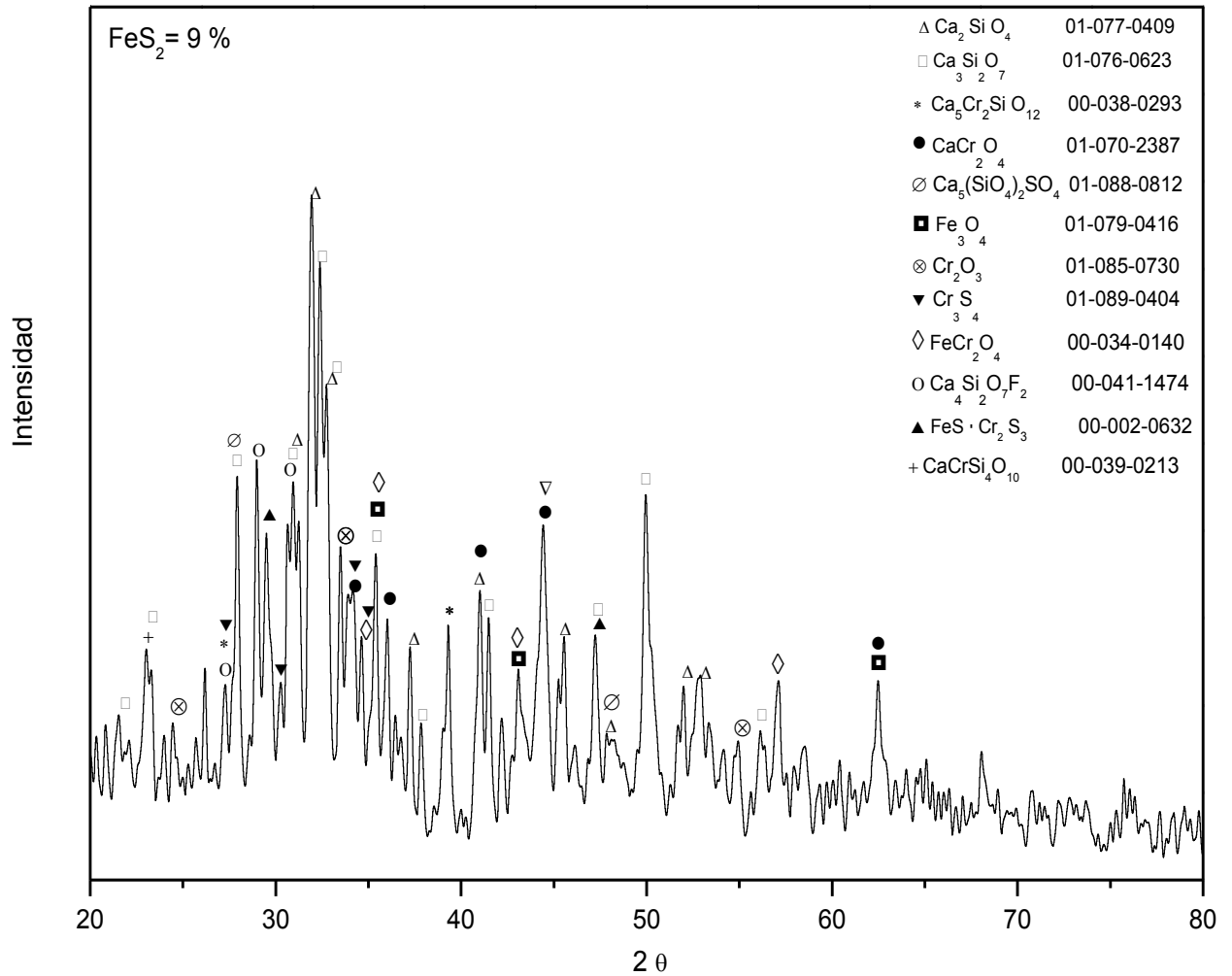


Figura 31. Patrón de difracción de la escoria B-4 (CaO/SiO₂= 2.0 y FeS₂= 9%)

4.2 Resultados de la Prueba de Lixiviación

La **Tabla 18** muestra los resultados de la prueba de lixiviación donde la concentración de cromo se expresa en partes por millón de cromo (ppm Cr) presentes en el licor lixiviado evaluados por absorción atómica.

Tabla 18. Concentración de cromo en el licor lixiviado.

Escoria	$B = \frac{CaO}{SiO_2}$	ppm Cr
A-1	1	1.3
A-2	1	1
A-3	1	0.22
A-4	1	0.1
B-1	2	6.753
B-2	2	0.3
B-3	2	0.4
B-4	2	0.13

En la **Figura 32** se muestra la distribución en partes por millón de cromo presentes en el licor lixiviado, evaluados por absorción atómica.

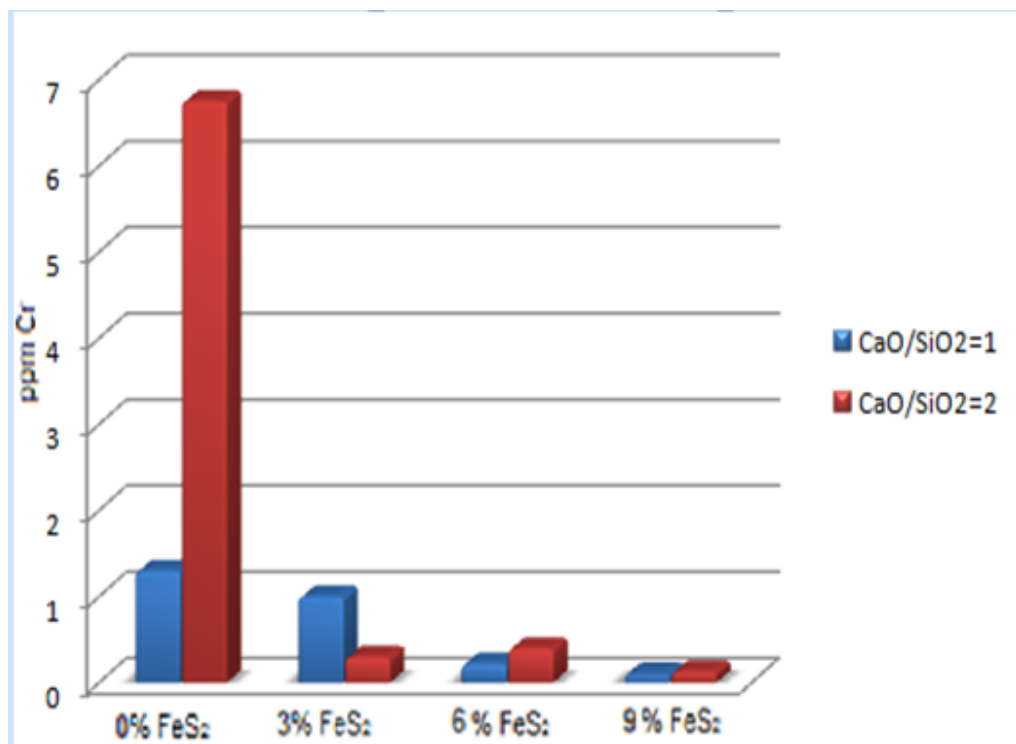


Figura 32. Efecto de la basicidad y del contenido de FeS₂ sobre la cantidad de cromo lixiviado.

V. Análisis Termodinámico

El software y bases de datos termodinámicos del paquete FACTSage ^[14] permiten realizar cálculos complejos y determinar así los equilibrios de fases múltiples incluyendo las escorias, en amplios rangos de temperatura y composición. Se accede automáticamente a las bases de datos del software y los resultados de los cálculos de minimización de energía libre de Gibbs se pueden presentar en forma práctica, y en función de las variables clave del proceso.

El paquete de cómputo FACTSage ^[14] es empleado como auxiliar en la tesis en dos tipos de cálculos:

1. Se determinaron las especies mineralógicas que se pueden formar a alta temperatura en el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeS}_2$. En este caso se dan como datos al programa la temperatura y composición de cada una de las escorias de acuerdo al diseño experimental.
2. Se empleo el módulo de determinación de diagramas de Pourbaix (E-pH) con el fin de determinar la estabilidad de las diferentes especies mineralógicas en una solución ácida. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos de la prueba de lixiviación de las escorias.

5.1 Resultados del programa FACTSage Equilib

En la Tabla 19 se muestran las especies que se forman de acuerdo al análisis termodinámico que se realizó con el programa FACTSage para las escorias tipo A ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 0$ a 9%). El cálculo se efectuó a 1000°C para asegurar la completa solidificación de la escoria. Las especies que se forman están en orden decreciente de acuerdo a la cantidad relativa que se forma. Es importante mencionar que el programa FACTSage no cuenta con una base de datos de escorias en las que se incluya simultáneamente el azufre y el flúor.

Tabla 19. Especies formadas escorias Tipo A ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$).

ESCORIA	$B = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	FeS_2	Cr_2O_3	CaF_2	CaO	SiO_2	Especies obtenidas en equilibrio termodinámico
A-1	1	0	10	10	40	40	CaSiO_3 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ CaF_2
A-2	1	3	10	10	38.5	38.5	CaSiO_3 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ CaF_2 FeS CaS
A-3	1	6	10	10	37	37	CaSiO_3 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ CaF_2 FeS CaS
A-4	1	9	10	10	35.5	35.5	CaSiO_3 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ CaF_2 FeS CaS

En la Tabla 20 se muestran las especies que se forman de acuerdo al análisis termodinámico que se realiza en el programa FACTSage, para las escorias tipo B ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 0$ a 9%). La simulación se efectuó a 1000°C , temperatura a la cual se ha solidificado la escoria.

Tabla 20. Especies formadas escorias Tipo B ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$).

ESCORIA	$B = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	FeS_2	Cr_2O_3	CaF_2	CaO	SiO_2	Especies obtenidas en equilibrio termodinámico
B-1	2	0	10	10	53.33	26.67	Ca_2SiO_4 CaCr_2O_4 CaF_2 $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$
B-2	2	3	10	10	51.33	25.67	Ca_2SiO_4 $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ CaCr_2O_4 CaF_2 FeCr_2O_4 CaS CaSO_4
B-3	2	6	10	10	49.33	24.67	Ca_2SiO_4 $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ FeCr_2O_4 CaS CaF_2 CaCr_2O_4 CaSO_4
B-4	2	9	10	10	47.33	23.67	Ca_2SiO_4 $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ FeCr_2O_4 CaS CaF_2 CaSO_4 FeS

5.2 Diagramas E–pH

En la Figura 33 se muestra el diagrama E–pH del sistema Ca–Cr–H₂O considerando la presencia del compuesto Ca₃Cr₂Si₃O₁₂, calculado en el programa FactSage, con la relación molar correspondiente a las composiciones de las escorias preparadas.

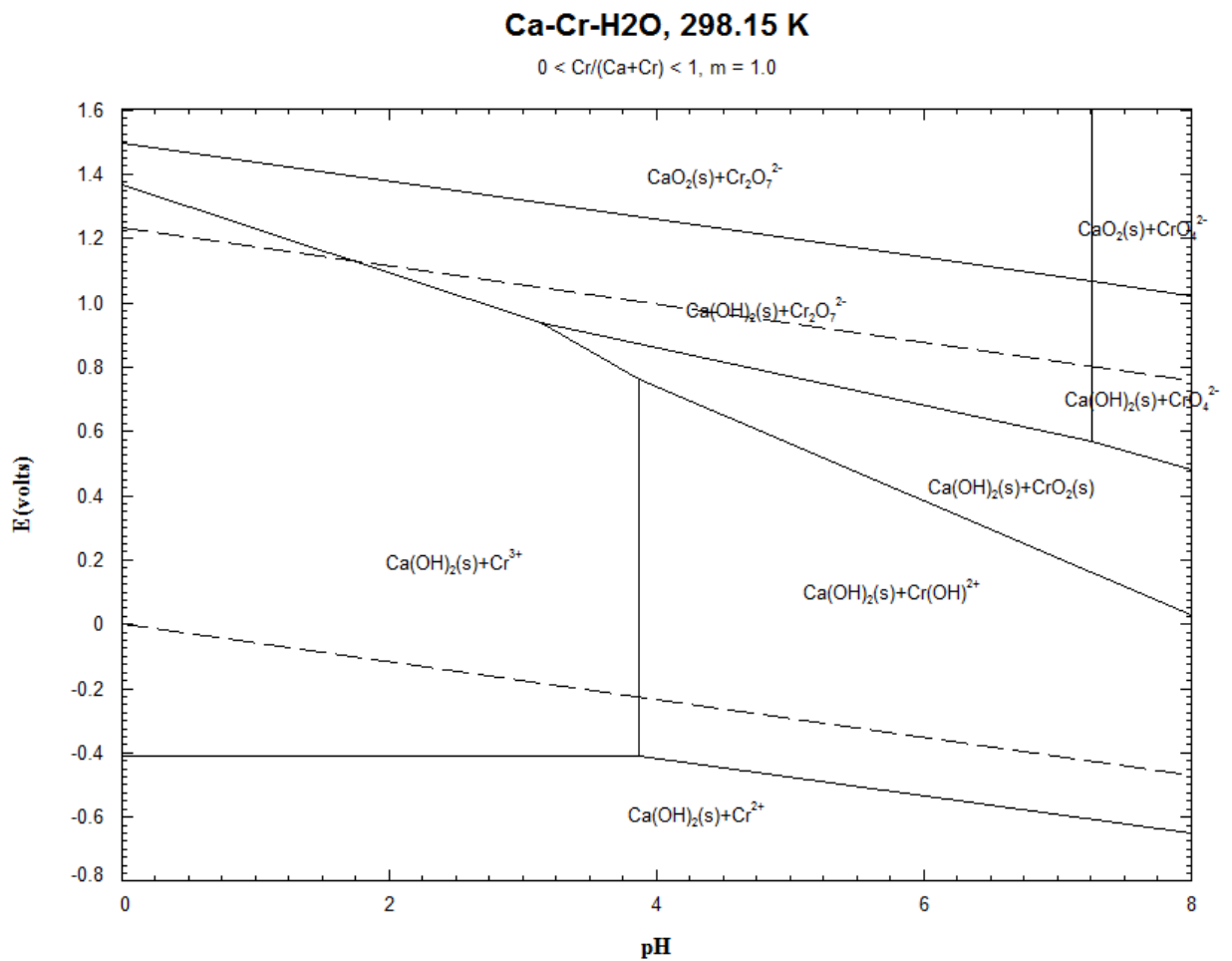


Figura 33. Diagrama E–pH del sistema Ca–Cr–H₂O considerando la presencia del compuesto Ca₃Cr₂Si₃O₁₂.

En la Figura 34 se muestra el diagrama E–pH del sistema Ca-Cr-H₂O considerando la presencia del compuesto CaCrSi₄O₁₀, calculado en el programa FactSage, con la relación molar correspondiente a las composiciones de las escorias preparadas.

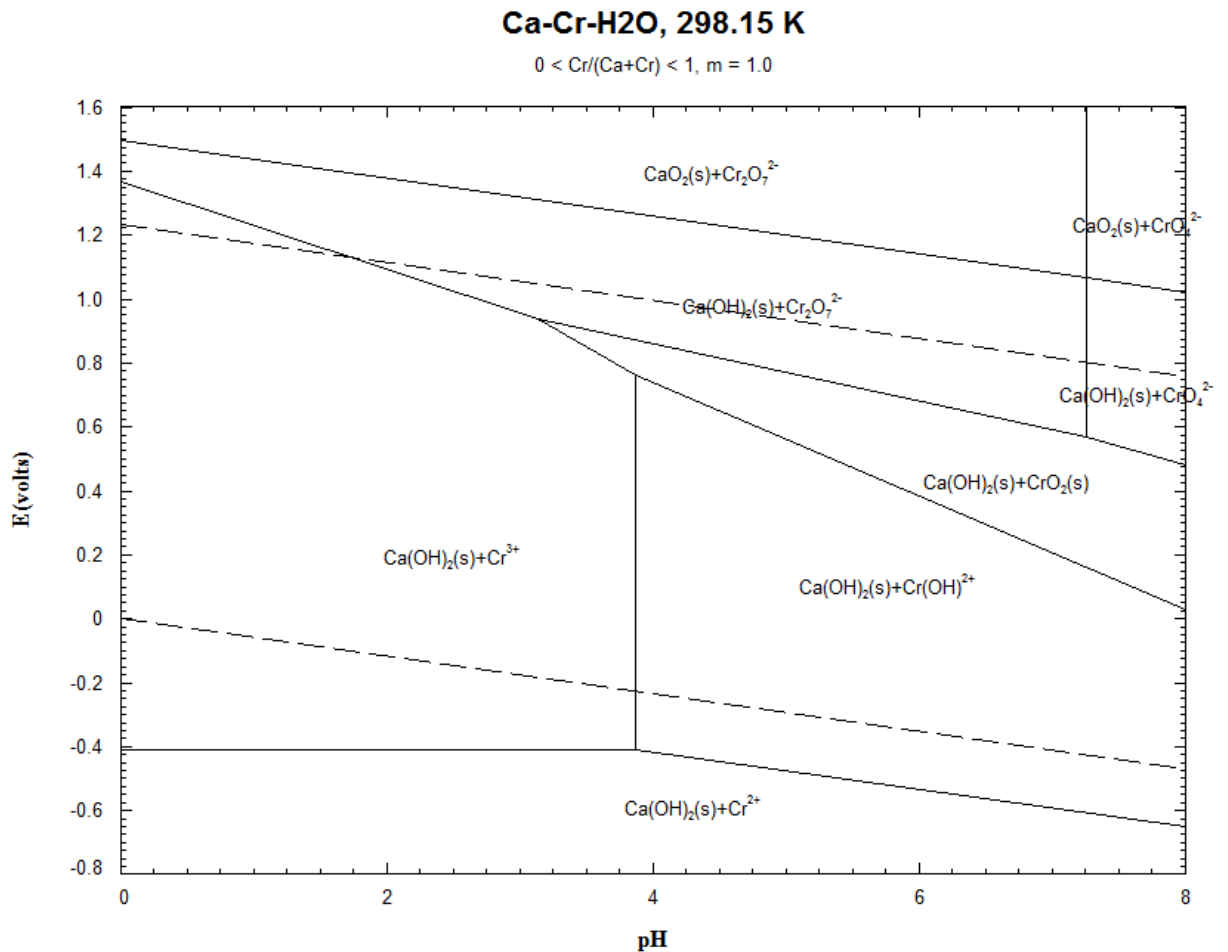


Figura 34. Diagrama E–pH del sistema Ca-Cr-H₂O considerando la presencia del compuesto CaCrSi₄O₁₀.

En la Figura 35 se muestra el diagrama E–pH del sistema S-Cr-H₂O considerando la presencia del compuesto Cr₃S₄, calculado en el programa FactSage, con la relación molar correspondiente a las composiciones de las escorias preparadas.

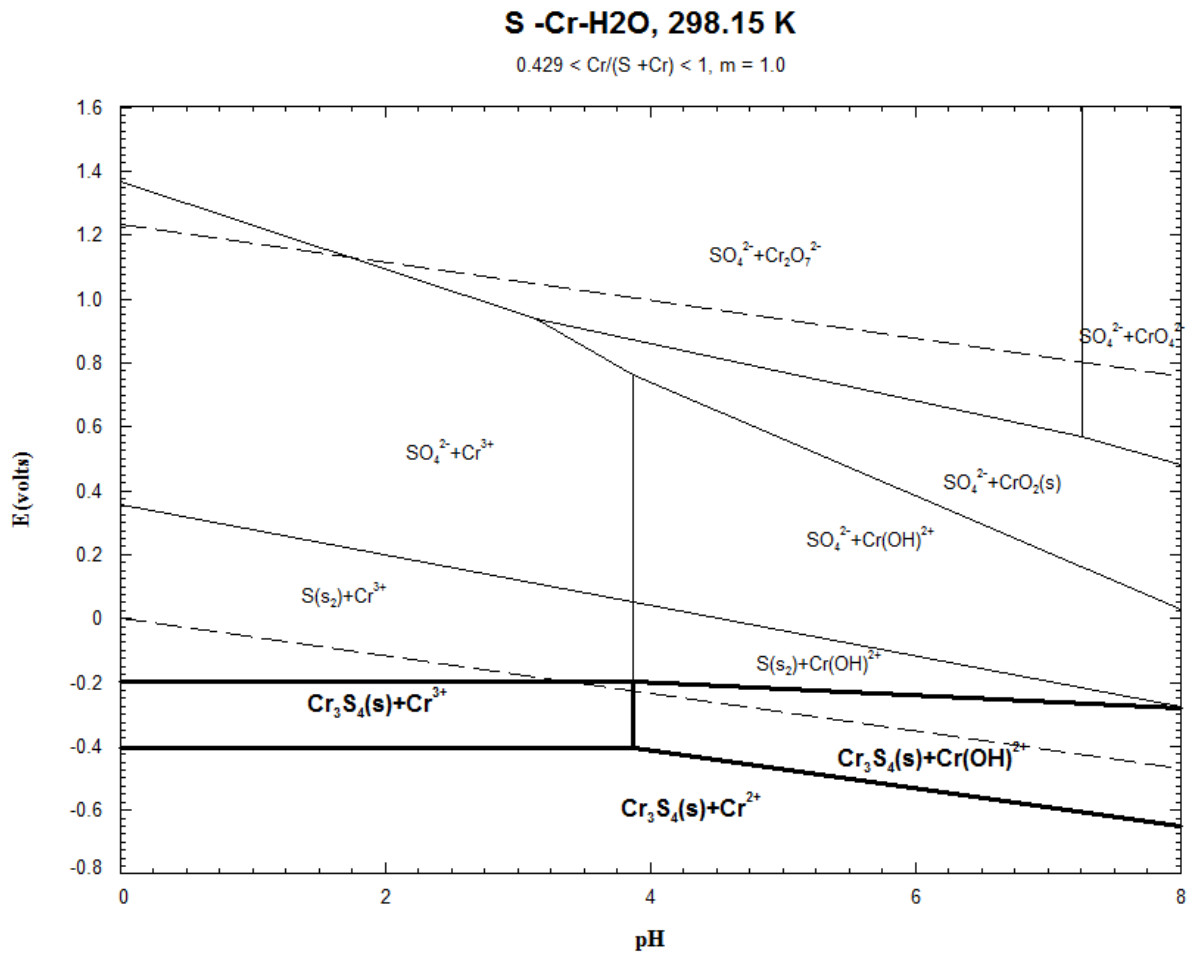


Figura 35. Diagrama E–pH del sistema S-Cr-H₂O considerando la presencia del compuesto Cr₃S₄.

La Figura 36 muestra el diagrama E–pH del sistema Ca-Cr-H₂O considerando la presencia del compuesto CaCr₂O₄, calculado en el programa FactSage, con la relación molar correspondiente a las composiciones de las escorias preparadas.

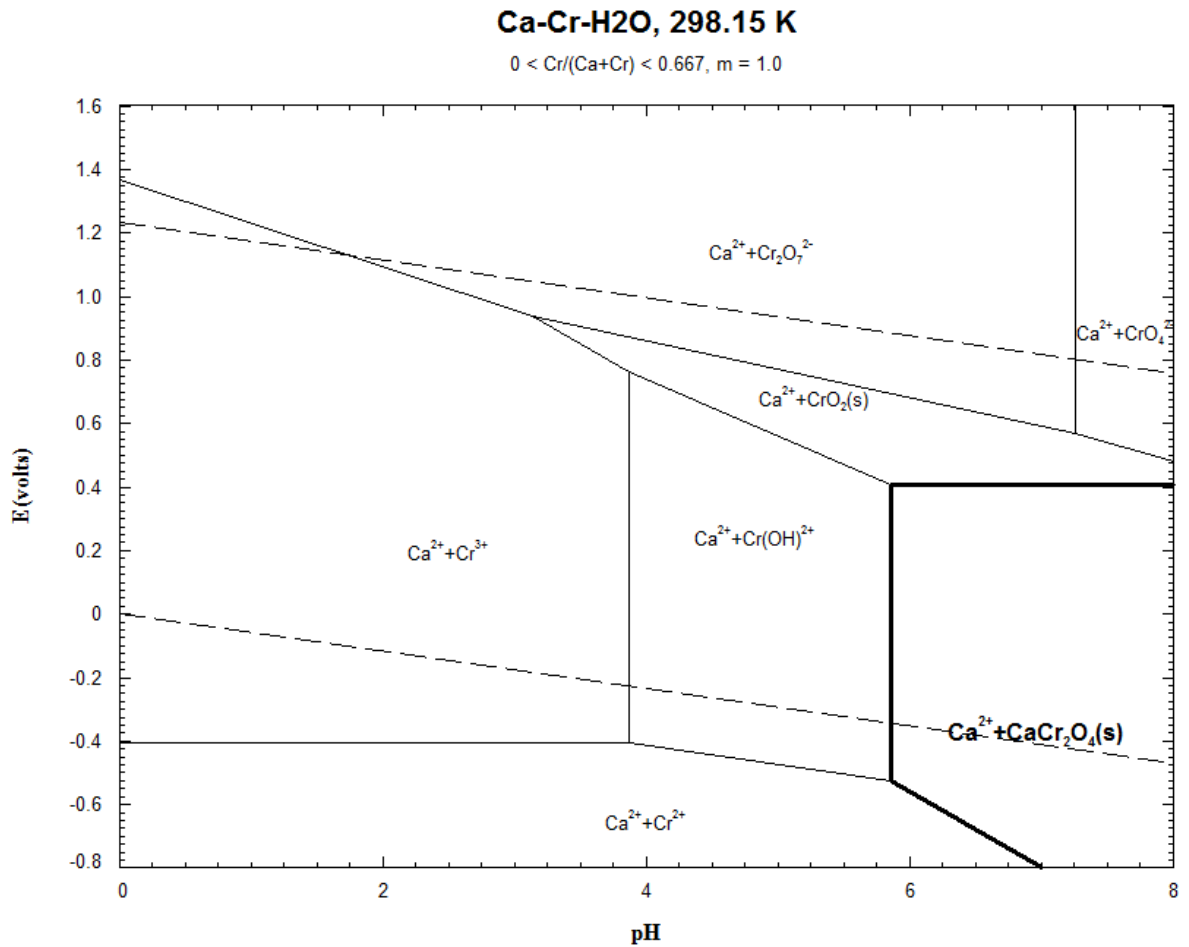


Figura 36. Diagrama E–pH del sistema Ca-Cr-H₂O considerando la presencia del compuesto CaCr₂O₄.

La Figura 37 muestra el diagrama E–pH del sistema Fe-Cr-H₂O considerando la presencia del compuesto FeCr₂O₄, calculado en el programa FactSage, con la relación molar correspondiente a las composiciones de las escorias preparadas.

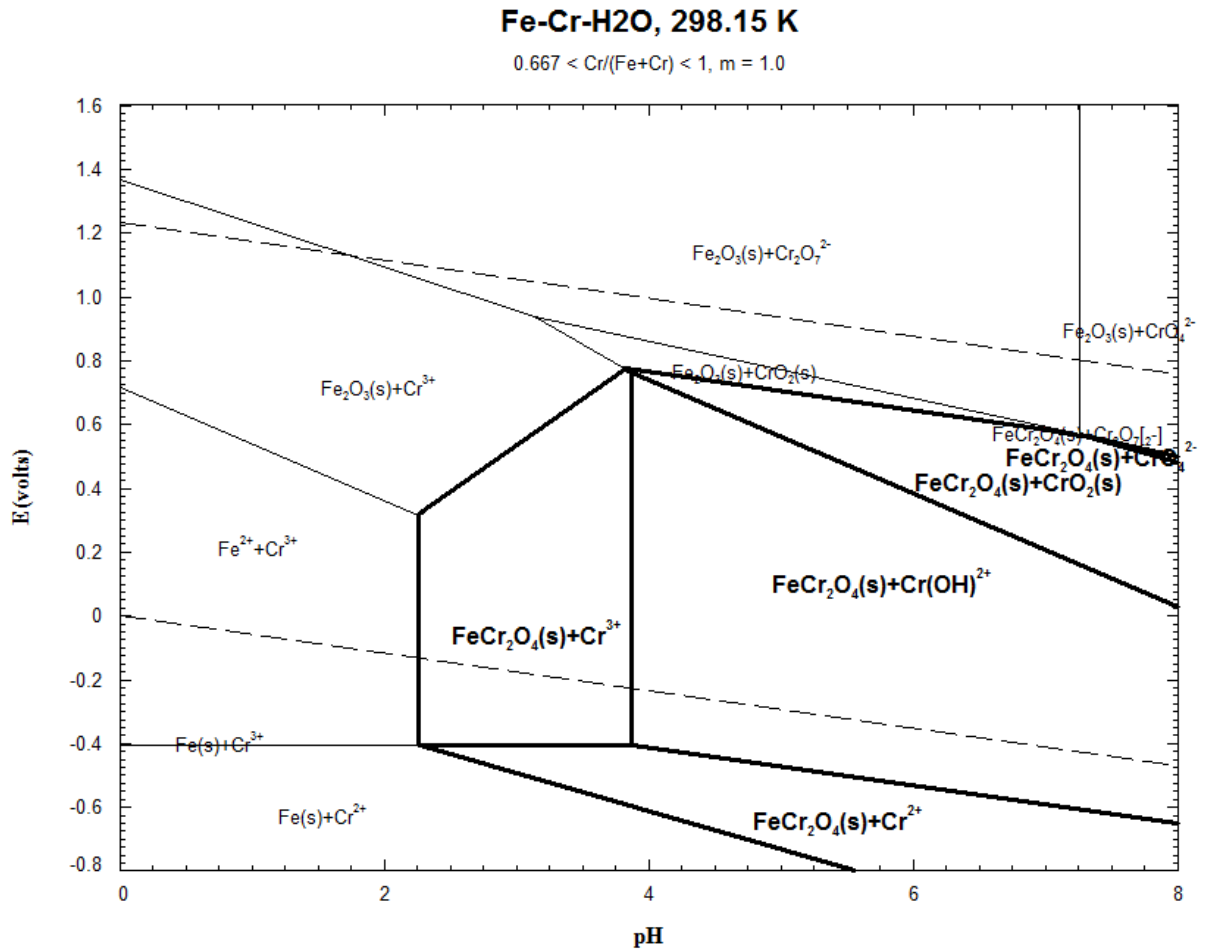


Figura 37. Diagrama E–pH del sistema Fe-Cr-H₂O considerando la presencia del compuesto FeCr₂O₄.

VI. Discusión de Resultados

6.1 Identificación de las especies mineralógicas

6.1.1 Especies en escorias con 0% FeS₂ (A1 – B1)

En los patrones de difracción de rayos X para las escorias A-1 (CaO/SiO₂= 1.0 y FeS₂ = 0%) y B-1 (CaO/SiO₂= 2.0 y FeS₂ = 0%), se detectó la presencia de los compuestos pseudowollastonita (Ca₃Si₃O₉), rankinita (Ca₃Si₂O₇), larnita (Ca₂SiO₄), cuspidina (Ca₄Si₂O₇F₂) y Ca₅Cr₂SiO₁₂ el cual es un compuesto complejo en donde el cromo tiene valencia 5+, esta valencia es poco usual en el cromo; sin embargo, se han realizado trabajos como el de Iztok y colaboradores [5] en los cuales se ha reportado la presencia de cromo con este estado de oxidación.

La escoria B-1 (CaO/SiO₂= 2.0 y FeS₂ = 0%) además de las especies indicadas anteriormente, también mostró la presencia del cromito de calcio (CaCr₂O₄), en donde el cromo tiene valencia 3+, y el óxido de cromo libre (Cr₂O₃), que tal vez no reaccionó totalmente durante la fusión.

La caracterización mediante MEB-EDS permitió observar la presencia de casi todas las especies mineralógicas que fueron detectadas mediante difracción de rayos X. En el caso de la escoria A-1 (CaO/SiO₂= 1.0) se observaron cristales en forma de placas correspondientes a los silicatos de calcio (Fig. 11); mientras que en la escoria B-1 (CaO/SiO₂= 2.0), los resultados de MEB-EDS (Fig 20) muestran cristales en formas de agujas gruesas de la cuspidina y placas de los compuestos Ca₃Si₃O₉, Ca₂SiO₄ y Ca₃Si₂O₇.

Es importante mencionar que Hashimoto y colaboradores [16] también obtuvieron cristales de CaCr₂O₄ en forma de agujas mediante el calentamiento

de una mezcla de polvos formada por CaCO_3 y Cr_2O_3 , cuya forma es similar a los cristales observados en este trabajo.

6.1.2 Especies en escorias con 3% FeS_2 (A2 – B2)

Los resultados de DRX en la escoria A-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ y $\text{FeS}_2 = 3\%$) y B-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ y $\text{FeS}_2 = 3\%$) muestran la presencia de los compuestos de los silicatos de calcio $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, Ca_2SiO_4 y $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, cuspidina, los compuestos complejos $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ y $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, en donde el cromo presenta valencias de $2+$ y $5+$, respectivamente. En estas escorias se adiciona el 3% FeS_2 , por lo que se detectan compuestos con azufre y hierro tales como el sulfuro de cromo denominado brezinita (Cr_3S_4) y magnetita (Fe_3O_4), en ambas escorias.

La escoria B-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$) muestra la presencia de los compuestos $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, cromito de calcio (CaCr_2O_4) y óxido de cromo (Cr_2O_3) que tal vez no se reaccionó en la fusión. También se observa la presencia del compuesto tipo espinel FeCr_2O_4 cuyo nombre mineralógico es cromita.

La caracterización mediante MEB-EDS mostró en ambas escorias, A-2 y B-2, la presencia de los silicatos de calcio $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, Ca_2SiO_4 y $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ en forma de barras y placas alargadas (Figs. 13, 22 y 23), así como la presencia de cromito de calcio CaCr_2O_4 (con Cr^{3+}) en forma de agujas alargadas y huecas (Figs. 13, 22 y 23). La escoria A-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$) presentó cristales de magnetita Fe_3O_4 (Fig. 13) y del compuesto $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$ (con Cr^{5+}). La escoria B-2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$) por su parte presentó la formación de cristales del compuesto $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ (con Cr^{2+}) en forma de barras (Fig. 22), del compuesto complejo $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$ así como cristales de cromita FeCr_2O_4 (con Cr^{3+}).

6.1.3 Especies en escorias con 6% FeS₂ (A3 – B3)

Los patrones de DRX de las escorias A-3 (CaO/SiO₂= 1.0 y FeS₂ = 6%) y B-3 (CaO/SiO₂= 2.0 y FeS₂ = 6%) muestran la formación de silicatos de calcio Ca₃Si₃O₉, Ca₂SiO₄ y Ca₃Si₂O₇, cuspidina (Ca₄Si₂O₇F₂), los compuestos complejos CaCrSi₄O₁₀ y Ca₅Cr₂SiO₁₂. La adición de FeS₂ dio lugar a la formación de los compuestos sulfuro de cromo (Cr₃S₄) y magnetita (Fe₃O₄).

El patrón de DRX de la escoria A-3 (CaO/SiO₂= 1.0) muestra la formación del compuesto de la familia del granate Fe₃Cr₂Si₃O₁₂ mientras que en la escoria B-3 (CaO/SiO₂= 2.0) se formó el compuesto complejo Ca₅(SiO₄)₂SO₄, cromito de calcio (CaCr₂O₄), la cromita (FeCr₂O₄) y el compuesto doble FeS•Cr₂S₃.

De acuerdo a los resultados de la caracterización por MEB-EDS se observó en ambos tipos de escorias (A-3 y B-3) la presencia de cristales en forma de placas y barras bien definidas de los silicatos de calcio Ca₃Si₃O₉, Ca₂SiO₄ y Ca₃Si₂O₇ (Figs. 15 y 26) y una gran cantidad de pequeños cristales del sulfuro de cromo Cr₃S₄ denominado brezinita con estructura monoclinica (Figs. 15, 26 y 27).

En la escoria B-3 (CaO/SiO₂= 2.0) se observó una mayor formación de cristales dentro de los que se encuentran barras de los compuestos CaCrSi₄O₁₀ y Ca₅Cr₂SiO₁₂ (Fig. 25), cristales en forma de barras sólidas y huecas correspondientes al cromito de calcio CaCr₂O₄ (Figs. 25, 26, 27 y 28). También se observó una estructura dendrítica que, de acuerdo al microanálisis, corresponden a la cuspidina (Fig. 26), cristales de cromita (FeCr₂O₄) en forma de octaedros (Fig. 25), cristales del compuesto doble FeS•Cr₂S₃ con forma tetragonal (Fig. 26), así como óxido de cromo.

Debe remarcar que no se ha encontrado el reporte en los tratados de mineralogía consultados la formación del compuesto FeS•Cr₂S₃; sin embargo, sí se encontraron reportadas sus propiedades cristalográficas en las bases de

datos de difracción de rayos X. Aunado a lo anterior, el cristal etiquetado como CT en la Figura 25 mostró la presencia principalmente de oxígeno, hierro, azufre y cromo, por lo cual se considera que este cristal corresponda al compuesto mencionado.

6.1.4 Especies en escorias con 9% FeS₂ (A4 – B4)

Los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las escorias A-4 (CaO/SiO₂= 1.0 y FeS₂ = 9%) y B-4 (CaO/SiO₂= 2.0 y FeS₂ = 9%) muestran la presencia de los silicatos de calcio, Ca₃Si₃O₉, Ca₂SiO₄ y Ca₃Si₂O₇ así como los compuestos complejos CaCrSi₄O₁₀ y Ca₅Cr₂SiO₁₂. Nuevamente, la adición de FeS₂ a las escorias promovió la formación de los compuestos brezinita (Cr₃S₄) y magnetita (Fe₃O₄).

En el caso particular del patrón de DRX de la escoria A-4 (CaO/SiO₂= 1.0) se detectó la formación del compuesto complejo tipo granate Fe₃Cr₂Si₃O₁₂, mientras que en la escoria B-4 (CaO/SiO₂= 2.0) se observó la presencia del compuesto Ca₅(SiO₄)₂SO₄ junto con el compuesto tipo espinel cromito de hierro (FeCr₂O₄) y el compuesto doble FeS•Cr₂S₃. En esta escoria también se observó la presencia de cromito de calcio y de óxido de cromo libre.

La caracterización mediante MEB-EDS en la escoria A-4 (CaO/SiO₂= 1.0) mostró la presencia de cristales en forma de placas y barras bien definidas de los silicatos de calcio Ca₃Si₃O₉ y Ca₃Si₂O₇ (Figs. 17 y 18) así como cristales que, de acuerdo al análisis mediante EDS, corresponde al sulfuro de cromo Cr₃S₄ (Figs. 17 y 18). En otra región de esta muestra se observaron barras y placas del compuesto Ca₅Cr₂SiO₁₂ (Fig. 17), cristales del compuesto CaCrSi₄O₁₀ (Fig. 18) y placas de cromito de calcio (Fig. 17).

Los resultados de MEB-EDS correspondientes a la escoria B-4 (CaO/SiO₂= 2.0) muestran cristales de magnetita (Fe₃O₄) en forma de octaedros bien definidos (Fig. 30). La magnetita también corresponde a la familia de los espineles, al

igual que el FeCr_2O_4 . La fórmula general de esta familia mineralógica es MN_2O_4 donde M representa un catión divalente como Fe^{2+} ; N representa un catión trivalente como Fe^{3+} y Cr^{3+} . Los espineles Fe_3O_4 y FeCr_2O_3 cristalizan formando cubo u octaedros, como los mostrados en la Fig. 30.

Como se mencionó en el desarrollo experimental, la preparación de las escorias consistió en su fusión y enfriamiento lento dentro del horno. El objetivo de este procedimiento fue el de permitir el tiempo suficiente para la formación cristalina de las diferentes especies mineralógicas. De esta manera se han podido combinar los resultados de microanálisis EDS con los de difracción de rayos X y definir claramente las especies se forman en función de la composición de la escoria.

6.2 Efecto de la basicidad sobre las especies mineralógicas formadas

La Tabla 21 muestra un resumen de las especies mineralógicas que contienen cromo, determinadas mediante el análisis de difracción de rayos X. Puede observarse que el número de especies con cromo se incrementa al aumentar la basicidad de la escoria. La Tabla 21 muestra que las escorias A-2, A-3 y A-4 presentan el mismo tipo de compuestos con cromo: Las escorias B-3 y B-4 contienen también el mismo tipo de compuestos con cromo.

La diferencia más importante entre las especies formadas es que en las escorias con baja basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ se presenta el granate $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, mientras que en las escorias con basicidad $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$ se presentan CaCr_2O_4 , Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 y $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$. En todas las especies anteriores el cromo es trivalente Cr^{3+} . El resto de las especies con cromo que se formaron en ambos tipos de escorias, son los compuestos $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ y Cr_3S_4 .

Tabla 21. Especies mineralógicas con cromo en las escorias determinadas mediante difracción de rayos X.

CaO/SiO ₂ = 1			CaO/SiO ₂ = 2		
	% FeS ₂	Especies		% FeS ₂	Especies
A-1	0	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂	B-1	0	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂ CaCr ₂ O ₄ Cr ₂ O ₃
A-2	3	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂ CaCrSi ₄ O ₁₀ Cr ₃ S ₄ Fe ₃ Cr ₂ Si ₃ O ₁₂	B-2	3	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂ CaCrSi ₄ O ₁₀ CaCr ₂ O ₄ Cr ₃ S ₄ Cr ₂ O ₃ FeCr ₂ O ₄
A-3	6	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂ CaCrSi ₄ O ₁₀ Cr ₃ S ₄ Fe ₃ Cr ₂ Si ₃ O ₁₂	B-3	6	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂ CaCrSi ₄ O ₁₀ CaCr ₂ O ₄ Cr ₃ S ₄ FeCr ₂ O ₄ FeS•Cr ₂ S ₃
A-4	9	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂ CaCrSi ₄ O ₁₀ Cr ₃ S ₄ Fe ₃ Cr ₂ Si ₃ O ₁₂	B-4	9	Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂ CaCrSi ₄ O ₁₀ CaCr ₂ O ₄ Cr ₃ S ₄ FeCr ₂ O ₄ FeS•Cr ₂ S ₃

6.3 Efecto del contenido de FeS₂ sobre las especies formadas

Es evidente que al incrementar el contenido de FeS₂ en la escoria se presentarán compuestos con Fe y S. Para el caso de las escorias con basicidad igual a uno se presentan principalmente los compuestos Cr₃S₄ y Fe₃Cr₂Si₃O₁₂. Y para el caso de las escorias con basicidad igual a dos se formaron los compuestos Cr₃S₄, FeCr₂O₄ y FeS•Cr₂S₃.

Es importante mencionar que la idea de utilizar pirita (FeS₂) como agente químico que minimice la facilidad de la escoria para lixiviar cromo surgió de los trabajos de Loyaux-Lawniczac [12] y de Tae y colaboradores [13]. En estos trabajos se menciona que el hierro de la pirita actúa como un agente reductor del cromo, evitando la formación de compuestos con cromo hexavalente y que el azufre cumple con la función de formar compuestos sólidos con cromo que son estables en contacto con soluciones ácidas.

Revisando el grado de oxidación del cromo en los compuestos obtenidos en las escorias se observa que el compuesto Ca₅Cr₂SiO₁₂ es el que mayor valor tiene con Cr⁵⁺. Este compuesto se presenta principalmente en las escorias sin FeS₂. Al adicionar la pirita a la escoria este compuesto de cromo se sigue presentando, aunque su proporción disminuye ya que se forman otros compuestos con cromo, entre ellos el granate, la brezinita y la cromita. El cromo que forma parte de la brezinita tiene una doble valencia de Cr²⁺ y Cr³⁺, de esta forma el compuesto Cr₃S₄ se puede escribir como CrS•Cr₂S₃. De esta manera se comprueba que efectivamente, tanto el Fe como el S ayudan a formar compuestos con cromo que le permitirán estabilizarlo químicamente dentro de la escoria y disminuir así su efecto nocivo al medio ambiente.

6.4 Efecto de la composición de la escoria sobre la lixiviación de cromo

De acuerdo a los resultados obtenidos en la prueba de lixiviación, la basicidad juega un papel relativamente importante solamente cuando la escoria no contiene FeS_2 . Las concentraciones de cromo en las soluciones lixiviadas son de 1.3 y 6.75 ppm Cr, para las escorias con basicidad de uno y dos, respectivamente. La adición de FeS_2 disminuyó notablemente la cantidad de cromo lixiviado a valores que incluso están muy por debajo de los estipulado por la norma mexicana de residuos peligrosos que es de 5 ppm Cr. Este comportamiento se asocia con la formación de compuestos Fe-Cr y Cr-S, como se mostró en la Tabla 21: Cr_3S_4 y $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ en escorias con $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ y Cr_3S_4 , FeCr_2O_4 y $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$ en escorias con $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$.

La estabilidad relativa de los compuestos con cromo se puede establecer a través de los diagramas de Pourbaix (E-pH), los cuales fueron construidos mediante el programa de cómputo FACTSage. En estos diagramas se consideraron los compuestos con cromo que se formaron en las escorias y de los cuales existe información termodinámica, tales como: $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$, Cr_3S_4 , CaCr_2O_4 y FeCr_2O_4 . No se encontraron datos para las especies $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ni $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$.

La Figura 33 muestra que al considerar al compuesto $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (con Cr^{3+}) en el sistema Ca-Cr-Si- H_2O este compuesto es estable a un pH igual o mayor a 3; Mientras que la Figura 34 muestra que al considerar el compuesto $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ (con Cr^{2+}) es un compuesto que se lixivia. La Figura 36 muestra que el cromito de calcio CaCr_2O_4 (con Cr^{3+}) es estable únicamente cuando el pH sea mayor a 6, lo cual indica que éste compuesto puede lixivarse fácilmente en soluciones ácidas generando una solución acuosa con iones de cromo.

La adición de FeS_2 a las escorias promueve la formación de los compuestos Cr_3S_4 y FeCr_2O_4 , los cuales son más estables en soluciones ácidas que los compuestos Ca-Cr-Si, antes mencionados. En el caso particular del sulfuro de cromo Cr_3S_4 éste es estable en pH mayores de 0, como lo muestra la Figura 35; mientras que el espinel FeCr_2O_4 es estable a un pH igual o mayor de 2.2, de acuerdo a la Figura 37.

VII. Conclusiones

En este trabajo se prepararon escorias a base de cromo y se analizó el efecto de la basicidad (CaO/SiO_2) y el contenido de FeS_2 sobre las especies mineralógicas formadas y su estabilidad química durante la prueba de lixiviación. Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. La técnica de fusión y enfriamiento lento de las escorias permitió la formación de cristales bien definidos de las especies mineralógicas, facilitando así su identificación mediante MEB-EDS y su correlación con los resultados de difracción de rayos X.
2. Las escorias sin FeS_2 presentaron como principal compuesto con cromo a la especie $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$ en la cual el cromo tiene una valencia de Cr^{5+} . Las especies con cromo que se formaron al adicionar FeS_2 contienen valencias de Cr^{2+} y Cr^{3+} .
3. Los resultados de la prueba de lixiviación mostraron que la basicidad de la escoria no fue un parámetro importante en la estabilidad de los compuestos de cromo; mientras que la adición de FeS_2 sí disminuyó notablemente la cantidad de cromo lixiviado. Este comportamiento se asocia con la formación de compuestos Fe-Cr y S-C; Cr_3S_4 y $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ en escorias con $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ y Cr_3S_4 , FeCr_2O_4 y $\text{FeS}\cdot\text{Cr}_2\text{S}_3$ en escorias con $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$.
4. Los diagramas potencial-pH mostraron que los compuestos formados por la adición de FeS_2 presentan zonas de estabilidad más amplias en regiones ácidas, comparadas con las zonas de estabilidad de los compuestos Ca-Cr-O, que se formaron en las escorias sin la adición de FeS_2 .

Referencias bibliográficas

- [1] **MOTZ, H.**, *Production and Use of Air- and Steel Slags*, the Third European Slag Conference, 2-4.10.2002 Jeyword, Nottingham UK, 7-20.
- [2] **E. García, A. Romero-Serrano, B. Zeifert, P. Flores, Manuel Hallen, E. Palacios**, *Immobilization of Chromium in slags using MgO and Al₂O₃*, Steel Research. Vol. 79 (2008) 332-338.
- [3] **Hugo Cabrera, Antonio Romero Serrano, Beatriz Zeifert, Manuel Hallen López**, *Stabilization of Chromium based-slags with MgO*, TMS 2010, 139th Annual International Meeting & Exhibition, Seattle, Washington, USA. 14-18 Febrero 2010.
- [4] **JACKSON, ROHLIK, CONWAY**, *Chromium-Bearing Waste Slag: Evaluation of Leachability When Exposed to Simulated Acid Precipitation*, Hazardous and Industrial Waste Management and Testing, Third Symposium (1984) 61 – 80.
- [5] **ARCON IZTOK, MIRTIE BRENDA, KODRE ALOJZ**, *Determination of Valence States of Chromium in Calcium Chromates by Using X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy*, J. Am. Ceram. Soc. 81(1998) 222 – 224.
- [6] **M. REUTER, Y. XIAO, AND U. BOIN**, *Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes*, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy, (2004) 349 – 356.
- [7] **R. HILTUEN, A. HILTUEN**, *Environmental aspects of utilization of steel industry slags*, Environmental Aspects of Utilization of Steel Industry Slags, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy (2004) 357 – 362.
- [8] **R. DIPPENAAR**, *Industrial uses of slag (the use and re-use of iron and steelmaking slags)*, Ironmaking and Steelmaking, Vol. 32, No.1, (2005) 35 – 46.

- [9] **R. HILTUEN, A. HILTUEN**, *Waste characterization and recycle in an aluminum foundry*, Resources Conservation and Recycling, 45 (2005) 48 – 59.
- [10] **P. CHAURAND, J. ROSE, V. BRIOIS, L. OLIVI, J. L. HAZEMANN, O. PROUX, J. DOMAS AND J.Y. BOTTERO**, *Environmental impacts of steel slag reused in road construction: A crystallographic and molecular (XANES) approach*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 139, Issue 3, (2007), 537 – 542.
- [11] **KOSTARELOS, K.A, RAO, E.B, REALE, D.B, MOON, D.H.C.,** *Reduction of Cr(VI) to Cr(III) in artificial, contaminated soil using ferrous sulfate heptahydrate and sodium thiosulfate”* , Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management, 13(2), (2009) 135 – 139.
- [12] **LOYAUX-LAWNICZAK, S., LECOMTE, P., EHRHARDT, J.-J.,** *Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: Redox processes and immobilization in soils”* , Environmental Science and Technology, 35(7), (2001) 1350 – 1357.
- [13] **TAE, S. -J., MORITA, K.,** *Evaluation of hydrothermal treatment to immobilize hexavalent chromium in wastewater using granulated blast furnace slag”* , ISIJ International, 48(9), (2008) 1311 – 1315.
- [14] **W.T. Thompson, C.W. Bale, A.D. Pelton,** *FACT Sage-Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*, (2010), User’s manual.
- [15] **NORMA OFICIAL MEXICANA. NOM-053-ECOL (1993).** <http://www.Semarnat.gob.mx>
- [16] **Hashimoto S, Yamaguchi A, Takahashi Y.** *Growth and characterization of needle-like β -CaCr₂O₄ crystals. Mat. Res. Bull. 1997, 32: 1593-1602.*

