



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

**ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE
ESCORIAS SULFATADAS DE COBRE PARA
LA PRODUCCIÓN DE HEMATITA**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

María Fernanda Martínez Flores

Hermosillo, Sonora

Mayo 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEDICATORIA

A mis padres Mauricio y Socorro, que desde siempre me han apoyado tanto en lo académico como en lo personal, porque han sido pacientes y atentos, gracias por su amor y confianza incondicionales.

Para mis compañeras de vida, Gloria y Ximena, porque no pude tener mejores ejemplos a seguir, deseo continuar creciendo y aprendiendo junto con ustedes.

Y a Javier, mi mejor amigo y compañero, con quien he iniciado esta etapa y con quien espero pasar más a lado tuyo.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, que gracias a su apoyo fue posible llevar a cabo esta gran experiencia.

A mi director de tesis, el Dr. Manuel Pérez Tello, que ha sido paciente y que con dedicación me ha dirigido en este proyecto con sus consejos y conocimientos.

Al Dr. Roberto Parra por darme esta gran oportunidad, gracias por su tiempo, dedicación y apoyo.

Gracias al Dr. Francisco Brown, por su servicialidad y apoyo, que además junto con los Drs. Víctor Sánchez y Juan Noriega me ha brindado su valioso tiempo y consejos.

A la Universidad de Concepción y al Departamento de Ingeniería Metalúrgica, por su hospitalidad y generosidad, y a las personas que me hicieron sentir como en casa en tan maravilloso país, Chile.

Al Ing. Javier Alonso por emprender este viaje conmigo, por acompañarme, escucharme y por sus tantos consejos.

A mis amigos Alina, Issac, Mary, Janette, Carlos y Karina y primos Mayra, Carolina y Edgar que desde lejos se preocuparon siempre por mí.

A la Universidad de Sonora, por permitirme ser parte de ella y porque sé que siempre estará con los brazos abiertos, en especial al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia y a Movilidad Estudiantil por su apoyo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	ix
RESUMEN	x
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo General	5
2.2 Objetivos Secundarios	5
3. ANTECEDENTES	6
4. METODOLOGÍA	10
5. RESULTADOS	14
5.1 Caracterización de las Partículas de Escorias Sulfatadas	14
5.2 Termogramas de DSC y TGA no Isotérmicos	20
5.3 Termogramas de DSC y TGA Isotérmicos a 700 °C	25
5.4 Pérdidas de Peso, Calores Endotérmicos y Temperaturas Características	36
5.5 Caracterización de Calcinas.	45
5.6 Propuesta de Mecanismos de Reacción	49
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	55
6.1 Conclusiones	55
6.2 Recomendaciones	56
7. BIBLIOGRAFÍA	57

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Proceso de recuperación de metales a partir de escorias (Parra, 2012)	2
Figura 4.1. Estrategia general del presente trabajo	10
Figura 4.2. Muestras de escoria sulfatada.....	12
Figura 5.1. Difractograma de Rayos X de las muestras m _{AS1} y m _{AS2}	15
Figura 5.2. Difractograma de Rayos X de las muestras m _{GS3} y m _{GS4}	16
Figura 5.3. Composición mineralógica (% peso) de las muestras m _{AS1} y m _{AS2} estimadas mediante el software Match!.....	18
Figura 5.4. Composición mineralógica (% peso) de las muestras m _{GS3} y m _{GS4} estimadas mediante el software Match!.....	19
Figura 5.5. Termogramas no isotérmicos de TGA de las muestras sulfatadas de escoria en atmosfera de aire. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.....	20
Figura 5.6. Etapas de Pérdida de Peso.	21
Figura 5.7. Termogramas no isotérmicos de DSC de las muestras sulfatadas de escoria en atmósfera de aire. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.....	22
Figura 5.8. Determinación de los valores de calor endotérmico en las etapas de deshidratación y descomposición en los termogramas de DSC.....	23
Figura 5.9. Termograma comparativo de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire y nitrógeno de la muestra m _{GS4} . Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.....	26
Figura 5.10. DSC comparativo de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire y nitrógeno de la muestra m _{GS4} . Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.....	27
Figura 5.11. Termograma de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m _{AS1} . Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.	28

Figura 5.12. Termograma de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m_{AS2}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min. 29

Figura 5.13. Termograma de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m_{GS3}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min. 30

Figura 5.14. Termograma de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m_{GS4}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min. 31

Figura 5.15. DSC de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m_{AS1}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min. 32

Figura 5.16. DSC de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m_{AS2}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min. 33

Figura 5.17. DSC de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m_{GS3}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min. 34

Figura 5.18. DSC de descomposición isotérmica a 700 °C en atmósfera aire de la muestra m_{GS4}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min. 35

Figura 5.19. Pérdida de masa de cada muestra de escoria sulfatada en la etapa de deshidratación ($\Delta W I$). 37

Figura 5.20. Pérdida de masa de cada muestra de escoria sulfatada en la etapa de descomposición ($\Delta W II$)..... 38

Figura 5.21. Pérdida de masa total de todas las muestras de escoria sulfatada. 39

Figura 5.22. Calores endotérmicos asociados a la etapa de deshidratación. 40

Figura 5.23. Calores endotérmicos corregidos asociados a la etapa de descomposición. 41

Figura 5.24. Calor endotérmico total en las cuatro muestras. 42

Figura 5.25. Temperaturas iniciales de deshidratación..... 43

Figura 5.26. Temperaturas iniciales de la etapa II de descomposición..... 44

Figura 5.27. Calcinas..... 46

Figura 5.28. Comparación de difractogramas de Rayos X de todas las calcinas (CAS1, CAS2, CGS3 y CGS4 de abajo a arriba) 47

Página

Figura 5.29. Composición mineralógica (% peso) de todas las muestras de calcina estimadas mediante el software Match! 48

Figura 5.30. Comparación entre el porcentaje m/m₀ experimental (línea continua) y valores calculados (triángulos) en base al mecanismo de reacción propuesto para todas las muestras. 53

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla I. Características de las cuatro escorias sulfatadas.	11
Tabla II. Fases identificadas en las muestras m_{AS1} y m_{AS2} (Figura 5.1).	17
Tabla III. Fases identificadas en las muestras m_{GS3} y m_{GS4} (Figura 5.2).	17
Tabla IV. Notación de las cuatro calcinas.	45
Tabla V. Fases identificadas en las calcinas (Figura 5.28).	48
Tabla VI. Mecanismo de reacción propuesto y balances de masa para la muestra m_{AS1}	49
Tabla VII. Mecanismo de reacción propuesto y balances de masa para la muestra m_{AS2}	50
Tabla VIII. Mecanismo de reacción propuesto y balances de masa para la muestra m_{GS3}	51
Tabla IX. Mecanismo de reacción propuesto y balances de masa para la muestra m_{GS4}	52

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio experimental para caracterizar las reacciones químicas de descomposición térmica de partículas de escorias de fundición de cobre sulfatadas para la producción de hematita. Se estudiaron cuatro muestras de escorias de fundición previamente sulfatadas con ácido sulfúrico y trióxido de azufre. Con el fin de identificar la región de temperatura en la cual se presenta la formación de hematita, se realizaron experimentos de descomposición térmica en un equipo simultáneo de termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) en atmósferas de aire y nitrógeno. Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones no isotérmicas e isotérmicas, e indicaron que la mayor rapidez de formación de hematita se presenta a 700 °C y es independiente del tipo de atmósfera. Para verificar la formación de hematita en estas condiciones, se realizaron experimentos isotérmicos a 700 °C en un horno a nivel laboratorio en atmósfera de aire durante 4 horas. El análisis del sólido resultante mediante difracción de rayos X confirmó la presencia de hematita como fase predominante. Los cambios observados en las partículas durante los experimentos de TGA se representaron mediante un mecanismo de reacción que involucra dos reacciones químicas consecutivas. Las predicciones del mecanismo de reacción propuesto concordaron satisfactoriamente con los datos experimentales.

1. INTRODUCCIÓN

Las fundiciones de cobre chilenas generan cerca de 5000 ton/día de escorias con 2 a 8% de cobre, las cuales después de su procesamiento para recuperar parte del cobre, contienen aún entre 0.5 y 1.5% de cobre, 0.1 a 0.3% de molibdeno, 0.5 a 1.5% de zinc además de hierro y sílice. Estos niveles de cobre y molibdeno son más altos que la mayoría de los minerales de cobre actualmente en explotación, por lo que representan una atractiva fuente de obtención de estos metales.

A pesar de lo anterior, el atractivo económico para recuperar estos metales ha encontrado severas limitaciones tecnológicas debido a la forma compleja en que dichos metales se encuentran disueltos en las escorias. Hasta donde es del conocimiento de la autora, a la fecha no se ha reportado un proceso o técnica económicamente factible para recuperarlos, en particular el hierro el cual varía entre 30-35%. Debido a estas limitaciones tecnológicas, las escorias de fundición de cobre después de recuperar parte del cobre en forma convencional mediante flotación o reducción, son acumuladas como un pasivo ambiental, estimándose actualmente en 45 millones de toneladas (Wilkomirsky et al., 2012).

Recientemente (Parra, 2012) investigadores de la Universidad de Concepción, Chile han propuesto un proceso novedoso para recuperar metales a partir de escorias de fundición de cobre. El proceso considera transformar el hierro contenido en las escorias a hematita (Fe_2O_3) y destinarla para la industria siderúrgica, cerámica y de pigmentos. El proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 1.1 y consta de cuatro etapas.

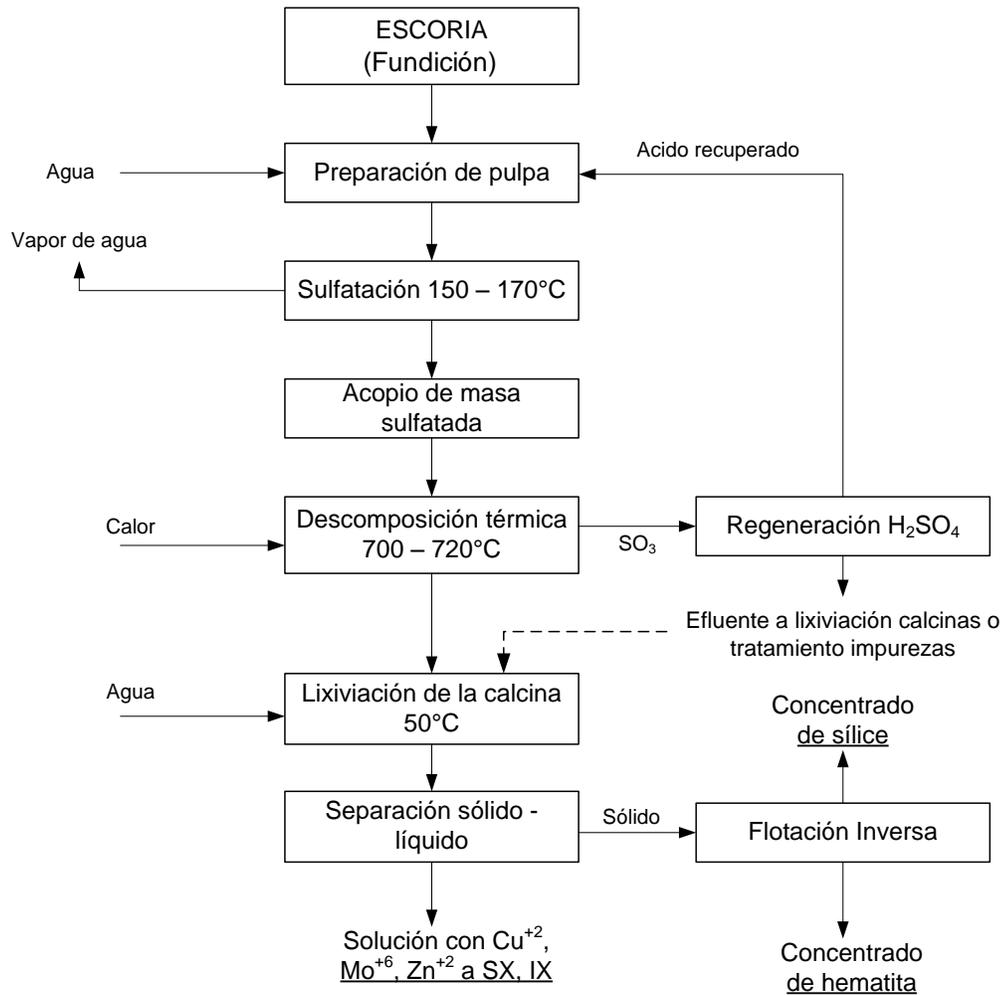


Figura 1.1 Proceso de recuperación de metales a partir de escorias (Parra, 2012).

En la primera etapa, la escoria se mezcla con agua para formar una pulpa la cual es tratada con ácido sulfúrico a temperaturas de 150-170 °C y presión atmosférica para producir una mezcla de sulfatos de hierro, cobre y zinc, así como molibdato de cobre, sílice coloidal y silicato de hierro.

En la segunda etapa, la mezcla de sulfatos y otras especies se calienta a temperaturas de 700-720 °C en presencia de aire para obtener una calcina que contiene hematita (Fe_2O_3), sílice cristalino insoluble y los sulfatos anhidros de cobre y zinc, mientras el molibdato de cobre permanece sin alteración.

La tercera etapa consiste en la lixiviación de la calcina obtenida en el paso anterior y la posterior separación de la suspensión sólido-líquido.

En la cuarta etapa, la solución acuosa conteniendo cobre, molibdeno y zinc se envía a un proceso de extracción por solventes y electrodeposición para recuperar dichos metales. La fase sólida consistente esencialmente de hematita (Fe_2O_3) y sílice se separan por flotación inversa para producir concentrados de sílice y hematita.

Se estima que el valor potencial anual del concentrado de hematita obtenido mediante este proceso puede alcanzar 400 millones de dólares, y podría elevarse a 900 millones de dólares si se utiliza en la industria de cerámicos y pigmentos.

Durante la etapa de descomposición térmica, la descomposición de los sulfatos de hierro genera SO_3 el cual en presencia de vapor de agua proveniente de la descomposición de los hidratos regenera el ácido sulfúrico el cual se recircula al circuito, por lo que el consumo neto de ácido en el proceso es cercano a cero.

El impacto potencial que una tecnología de esta naturaleza puede tener en la industria minero-metalúrgica es sustancial, ya que permitiría transformar un pasivo ambiental (escorias de fundición) en una fuente de producción de metales de alto valor, mediante un proceso que minimiza los efluentes contaminantes.

El presente trabajo forma parte de este proyecto actualmente en desarrollo en la Universidad de Concepción (Parra, 2012) y se enfoca en la etapa 2 mostrada en la Figura 1.1; es decir, la descomposición térmica de la escoria sulfatada para producir una calcina de hematita (Fe_2O_3), sílice cristalino insoluble, sulfatos anhidros de cobre y zinc y molibdato de cobre. Para esta etapa, es de interés estudiar la cinética global de las reacciones químicas que ocurren en las partículas de escoria sulfatada durante su descomposición térmica. Asimismo es de interés determinar las fases mineralógicas presentes en las partículas antes y después del tratamiento a fin de verificar las reacciones químicas que ocurren durante el proceso con miras a su futura optimización.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Caracterizar desde el punto de vista cinético la descomposición térmica de escorias sulfatadas de cobre provenientes de la fundición de Chuquicamata, Chile por medio de técnicas de análisis térmico.

2.2 Objetivos Secundarios

- a) Determinar experimentalmente el comportamiento del peso y calor consumido por las muestras de escorias sulfatadas durante su descomposición en un equipo de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido.
- b) Determinar la mineralogía de los productos de descomposición térmica de las escorias sulfatadas.
- c) Desarrollar un mecanismo de reacción de la etapa de descomposición térmica de las escorias sulfatadas.

3. ANTECEDENTES

Los óxidos de hierro son ampliamente utilizados en la industria de los pigmentos debido al intenso color rojo de la hematita (Fe_2O_3) o el amarillo de algunos hidróxidos. Estas especies se producen a partir de minerales naturales o sintéticos.

Los pigmentos de óxidos de hierro sintéticos fueron fabricados por primera vez en un laboratorio en el siglo XVIII; éstos contenían todas las propiedades de los pigmentos de óxido de hierro naturales. Su manufactura comenzó durante el siglo XIX (Mehta, 2014). Los tres principales métodos para la manufactura de estos pigmentos son: descomposición térmica de sales o compuestos de hierro, precipitación de las sales de hierro y reducción de compuestos orgánicos de hierro (Potter, 2003).

El rango de aplicaciones de los pigmentos de óxidos de hierro sintéticos es más amplio que el de los naturales, pero en algunos casos los naturales no pueden ser sustituidos por los sintéticos. Los sintéticos se encuentran en diferentes colores, con uniformidad superior, excelente calidad y alta pureza. Los naturales son más preferidos por su amplia disponibilidad y bajo costo de extracción aunque estos contienen contaminantes que reducen su desempeño.

El mercado global de pigmentos de óxidos de hierro estaba evaluado en \$1,656.88 millones de dólares (USD) en 2012 y se espera que alcance los 2,185.7 millones en 2018 (MMMonitor, 2014).

En el presente estudio se aplican técnicas de análisis térmico. El término análisis térmico se refiere a un grupo de técnicas en las cuales alguna propiedad de un material es medida en función de la temperatura, la cual se varía de acuerdo a un programa predeterminado. Las técnicas de análisis

térmico relevantes al presente estudio son la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido, conocidas como TGA y DSC respectivamente.

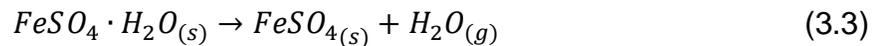
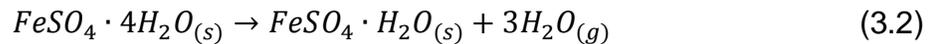
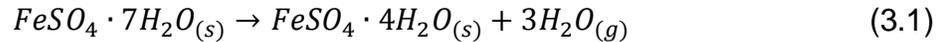
En el análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), el peso de una muestra estática de un material es registrado como función de la temperatura mientras se pone en contacto con un flujo de gas en condiciones controladas. La gráfica resultante: peso de la muestra vs temperatura, provee información acerca de la estabilidad térmica de la muestra, la posible ocurrencia de reacciones químicas, la volatilización de especies y en general de cualquier cambio físico o químico en la muestra que tenga por resultado cambios en el peso de la muestra.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) tiene por objetivo medir el calor liberado o consumido por la muestra de estudio conforme se varía su temperatura. Las transiciones observadas pueden deberse a procesos físicos tales como cambios de fase, o bien a reacciones químicas homogéneas o heterogéneas ocurriendo en la muestra (Wendlandt, 1974).

La combinación de las técnicas de TGA y DSC complementadas con análisis de difracción de rayos X y estudios termodinámicos permiten dilucidar los cambios físicos y químicos que ocurren en una muestra sólida cuando se somete a un programa de temperatura preestablecido.

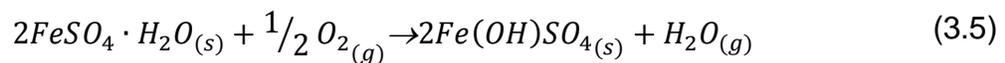
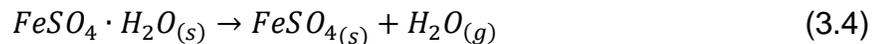
Diversas técnicas de análisis térmico se han utilizado para estudiar la descomposición de algunas especies sulfatadas de hierro en estado puro. Dependiendo de las condiciones experimentales, dichas especies es factible que se encuentren presentes en las escorias sulfatadas de fundición de cobre. A continuación se presenta un resumen de las referencias que se consideraron de mayor relevancia para el presente trabajo.

Wang (2007) estudió la descomposición de sulfato ferroso heptahidratado en atmósfera de nitrógeno, observando que la rapidez de deshidratación del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ fue poco sensible al flujo del gas. Se propuso (Wang et al., 2007) el siguiente mecanismo de tres etapas para representar la deshidratación térmica de esta especie:

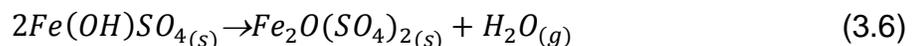


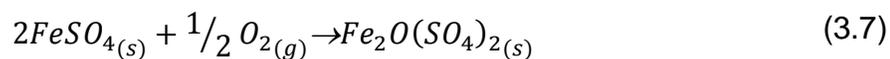
La etapa 1 ocurre a una temperatura menor de 100 °C. La etapa 2 se presentó en un intervalo de 85 a 149°C. Las etapas 1 y 2 ocurren simultáneamente cuando la temperatura es igual o superior a 100°C. La etapa 3 ocurre entre 247-342°C y consiste en la evaporación de una molécula de agua por molécula de $FeSO_4$.

En un trabajo independiente, (Petkova et al., 2011) se estudió la descomposición del sulfato ferroso monohidratado en atmósfera de aire libre de humedad. Los cambios observados fueron descritos en tres etapas. La primera ocurrió entre 247-327°C:

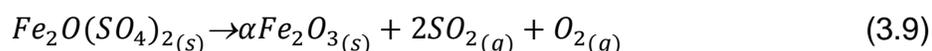
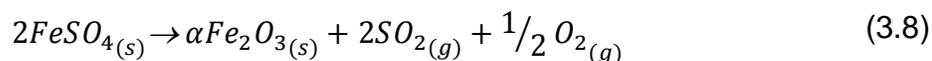


La segunda etapa ocurrió entre 467-577°C y consiste en la deshidratación del hidroxisulfato y la oxidación del sulfato ferroso:

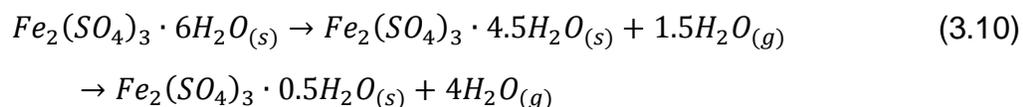




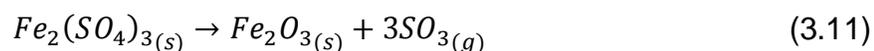
La tercera etapa consiste en la descomposición de los sulfatos anhidros entre 577-747°C:



La descomposición térmica del sulfato férrico hexahidratado fue estudiada por termogravimetría (Straszko et al., 1997) a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en aire estático. Los autores propusieron el siguiente mecanismo:



El proceso de descomposición del sulfato de hierro anhidro ocurre entre 537 y 687°C. La curva TG mostró una continua pérdida de peso entre 57-227°C. La curva DTA mostró tres picos endotérmicos de deshidratación. El peso de las partículas se estabilizó aproximadamente a 227°C. Finalmente, entre 537 y 687°C se detectó un escalón atribuido a la formación de hematita de acuerdo a la reacción:



Los estudios anteriores son relevantes ya que permiten explicar los cambios observados en las partículas durante el presente estudio.

4. METODOLOGÍA

La Figura 4.1 muestra la metodología seguida para alcanzar los objetivos del presente trabajo. La materia prima consistió de cuatro muestras de escoria de la fundición de cobre de Chuquicamata, Chile, proporcionada por la empresa Codelco.

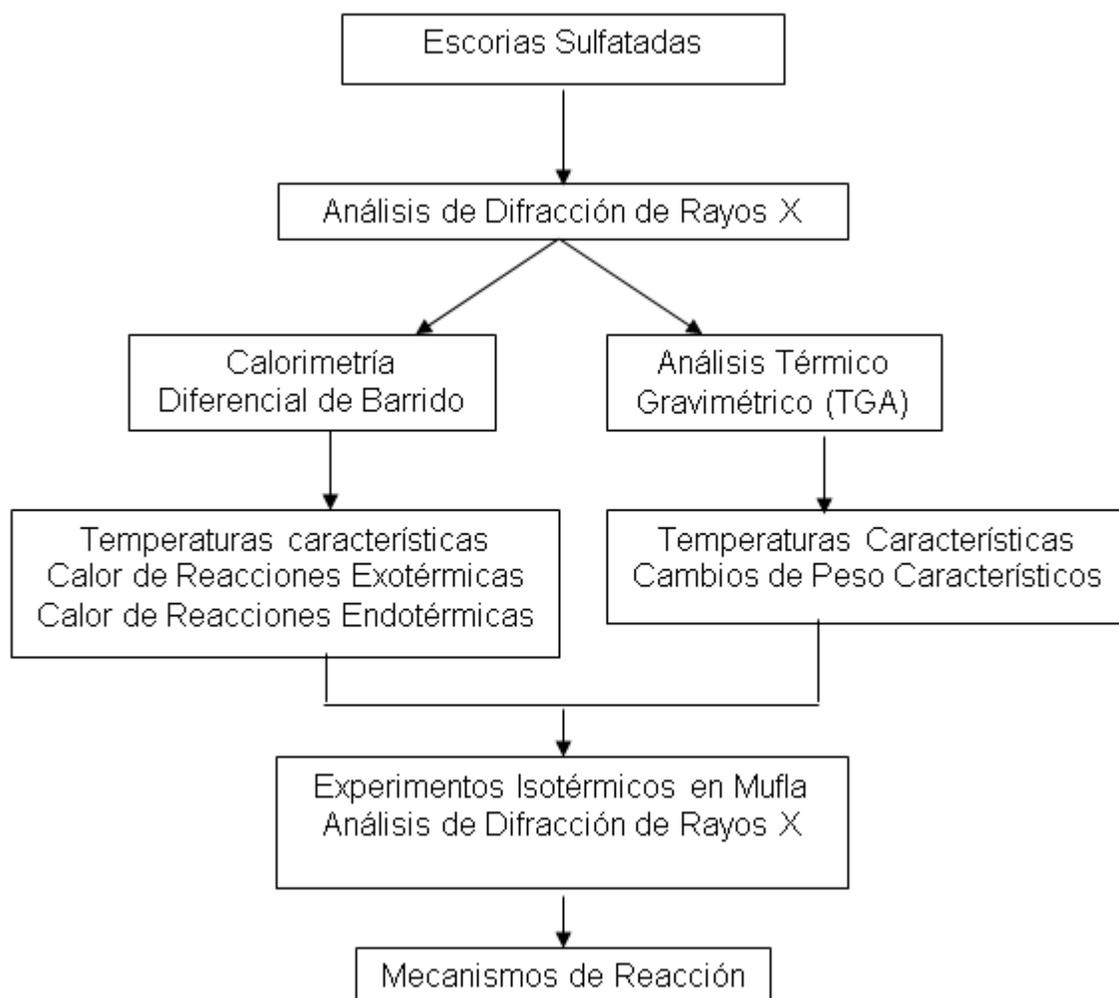


Figura 4.1. Estrategia general del presente trabajo

Todas las muestras fueron sometidas a dos tratamientos alternativos de sulfatación: el primero con una solución acuosa con ácido sulfúrico (H_2SO_4); el segundo mediante oxidación con trióxido de azufre gaseoso (SO_3). Dichos tratamientos se realizaron en la Universidad de Concepción, Chile. Las muestras sulfatadas obtenidas en ambos tratamientos fueron el punto de partida para el presente estudio.

En la Tabla I se resumen las características macroscópicas de dichas muestras. En la Figura 4.2 se muestran imágenes de las mismas.

Tabla I. Características de las cuatro escorias sulfatadas.

Muestra	Sulfatación	Color	Apariencia	Nombre
1	H_2SO_4 (l)	Beige grisáceo	Polvos finos y húmedos aglomerados	mAS1
2	H_2SO_4 (l)	Amarillento grisáceo	Polvos finos y húmedos aglomerados	mAS2
3	SO_3 (g)	Gris claro	Polvos finos aglomerados	mGS3
4	SO_3 (g)	Gris oscuro	Polvos finos	mGS4

Primeramente se llevó a cabo la caracterización de las partículas de escorias sulfatadas mediante análisis de difracción de rayos X para determinar las fases presentes en las mismas. A continuación se realizaron experimentos no isotérmicos de descomposición de dichas muestras mediante calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. Dichos experimentos se efectuaron en un equipo simultáneo DSC-TGA marca Thermal Analysis Modelo SDT2960.

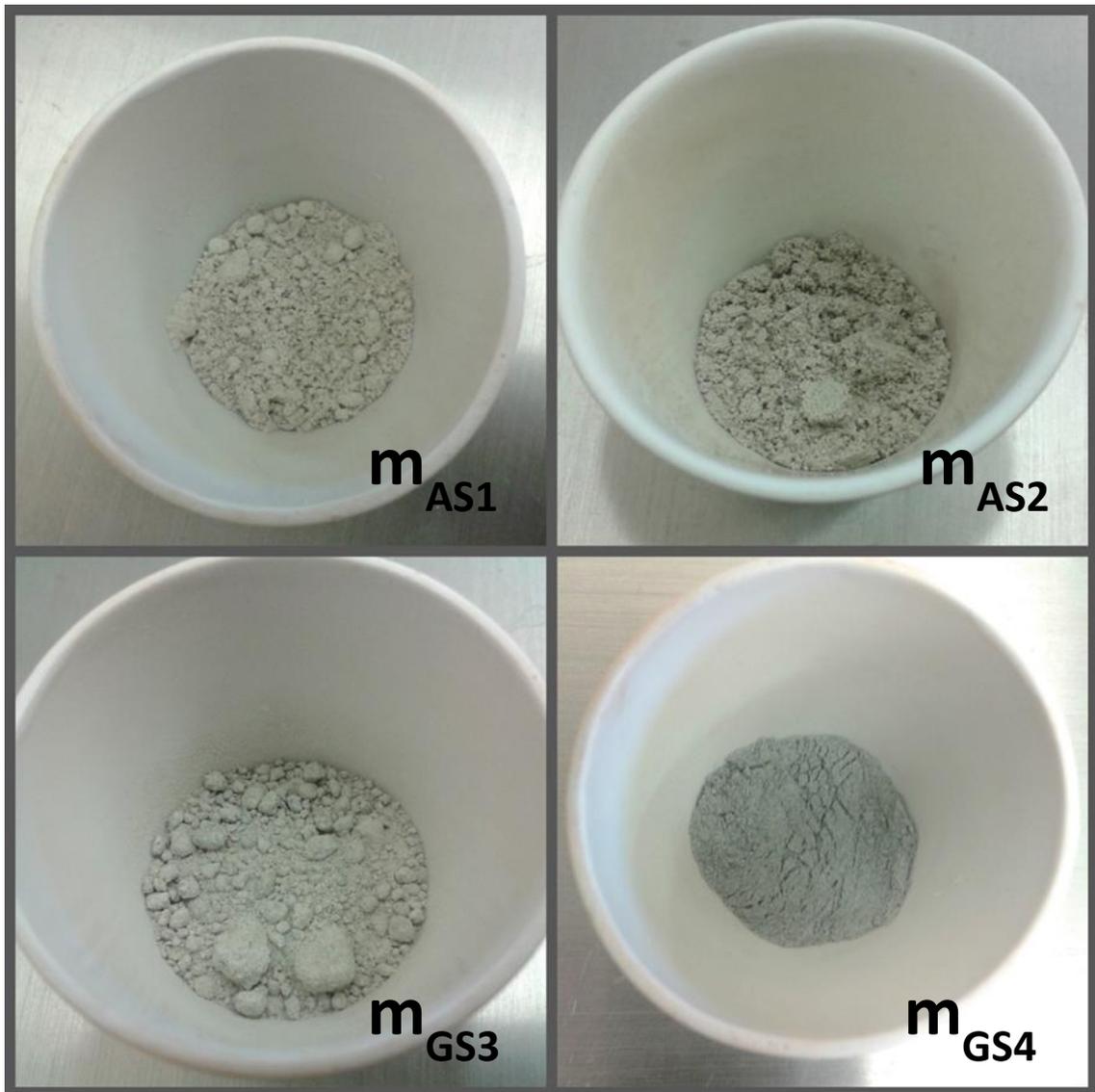


Figura 4.2. Muestras de escoria sulfatada.

En los experimentos se utilizó una rapidez de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un flujo de gas de proceso de $23\text{ mL}/\text{min}$. Como gas de proceso se utilizó aire. A partir de los datos experimentales de DSC y TGA no isotérmicos, se identificaron los intervalos de temperatura en los cuales ocurren cambios en la muestra de escoria sulfatada para llevar a cabo experimentos de DSC y TGA isotérmicos.

En una segunda etapa, se llevaron a cabo los experimentos isotérmicos de descomposición de las muestras a 700°C con el fin de reproducir las condiciones de procesamiento mostradas en la Figura 4.1. Como gas de proceso se utilizó alternativamente nitrógeno y aire. El propósito de dichos experimentos fue determinar el efecto del tipo de atmósfera sobre la cinética de las reacciones químicas que ocurren en las partículas. A partir de los experimentos con aire se identificó el intervalo de temperatura en el cual se presume la formación de hematita, así como los valores característicos de cambio de peso y calor de las reacciones involucradas durante el calentamiento de las muestras. Asimismo se realizaron experimentos de descomposición isotérmicos a 700°C en una mufla con el fin de obtener muestra suficiente para realizar análisis de difracción de rayos X de la calcina y determinar las fases presentes en las mismas.

La información recabada en la etapa experimental fue utilizada para proponer un mecanismo de reacción para representar la descomposición de las escorias sulfatadas.

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un equipo marca Bruker Modelo D8 ADVANCE. La interpretación de los difractogramas resultantes se llevó a cabo por medio del software Match! (Putz, 2014).

5. RESULTADOS

A continuación se discuten los resultados obtenidos siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior.

5.1 Caracterización de las Partículas de Escorias Sulfatadas

La Figura 5.1 muestra los difractogramas obtenidos de las muestras de escorias descritas en el capítulo 4. Se hace notar la similitud de los difractogramas correspondientes a las muestras m_{AS1} y m_{AS2} ; asimismo, entre las muestras m_{GS3} y m_{GS4} . Como se mencionó anteriormente en la Tabla I, las primeras fueron sulfatadas con ácido sulfúrico (H_2SO_4), mientras las segundas fueron sulfatadas con trióxido de azufre gaseoso (SO_3). Debido a lo anterior, la composición mineralógica de las muestras m_{AS1} y m_{AS2} es esencialmente diferente a la correspondiente a las muestras m_{GS3} y m_{GS4} y se muestra en las Figuras 5.1 y 5.2.

Las fases identificadas en las muestras se muestran en las Tablas II y III.

En la Figura 5.3 se muestra la composición mineralógica en % peso de las muestras m_{AS1} y m_{AS2} y en la Figura 5.4 la de las muestras m_{GS3} y m_{GS4} estimadas mediante el software Match!. Se observa que en las muestras sulfatadas con H_2SO_4 (m_{AS1} y m_{AS2}) predominó la romboclasa ($(H_3O)Fe(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$), mientras que en las muestras sulfatadas con SO_3 (m_{GS3} y m_{GS4}) predominó la kornelita ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$). Otras fases presentes en las muestras en menor proporción incluyeron: lausenita ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$), fayalita (Fe_2SiO_4) y wadsleyita ($Fe_{2.33}Si_{0.67}O_4$).

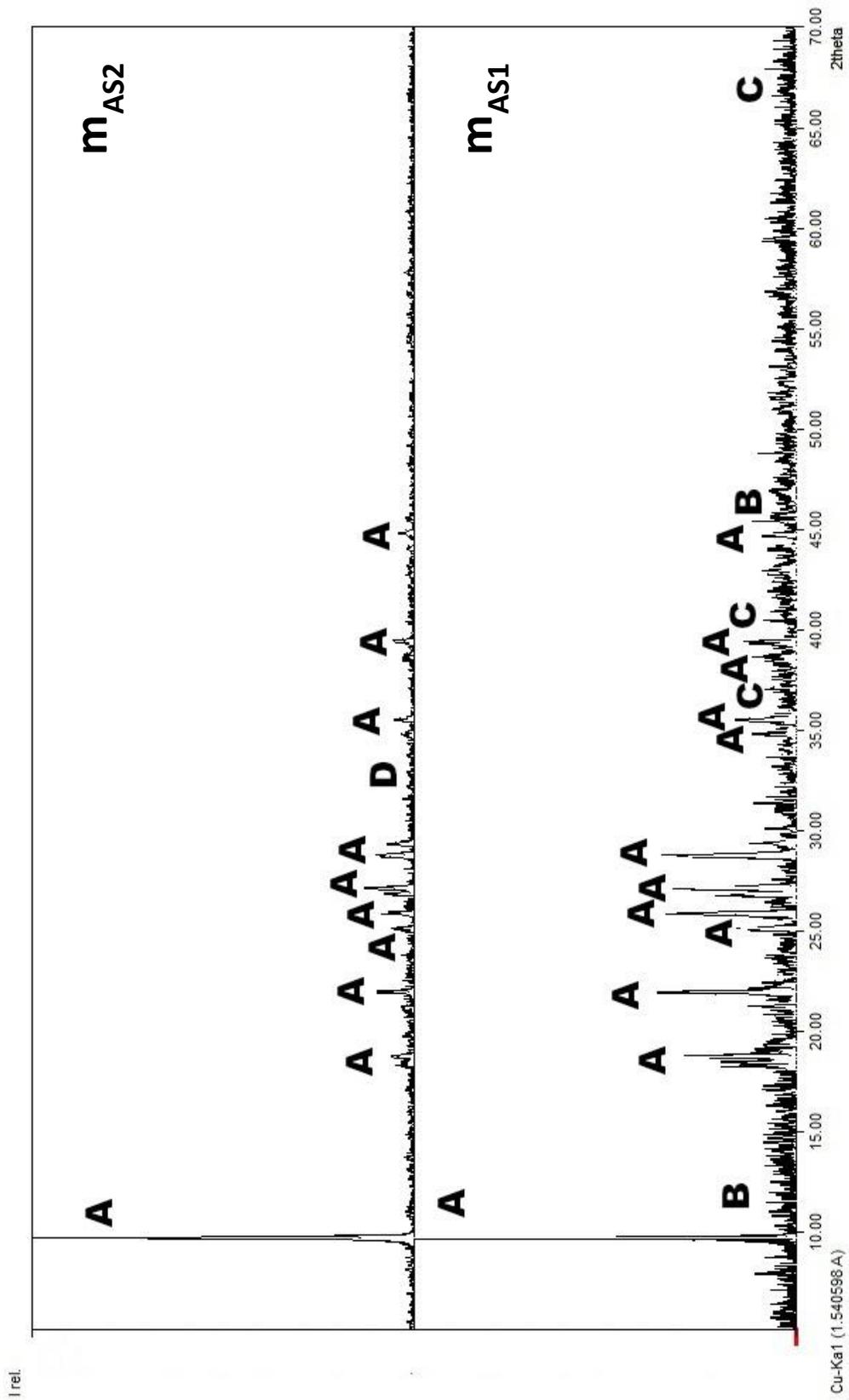


Figura 5.1. Difractograma de Rayos X de las muestras m_{AS1} y m_{AS2} .

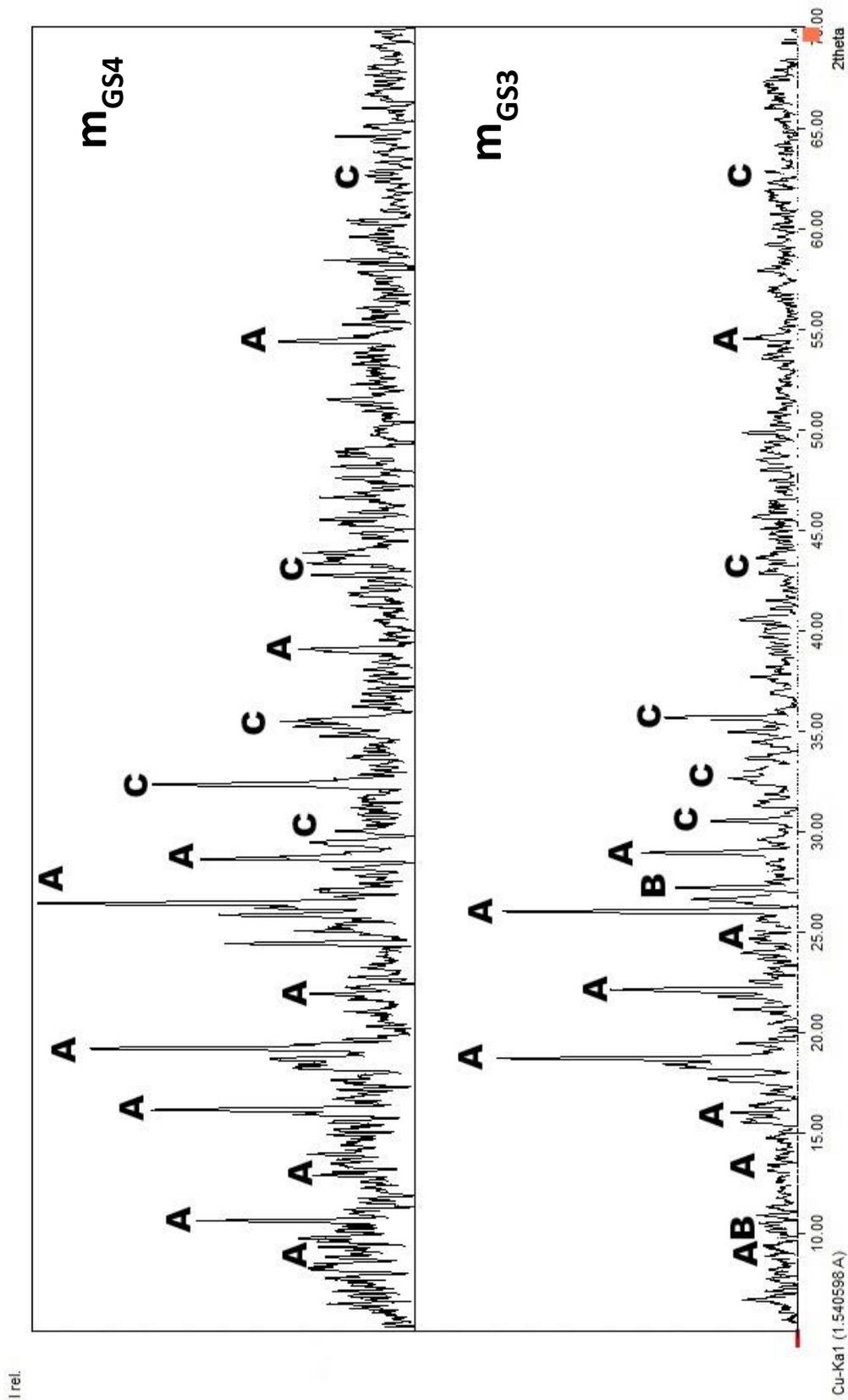


Figura 5.2. Difractograma de Rayos X de las muestras m_{GS3} y m_{GS4} .

Según los resultados, la muestra m_{AS2} es la más alta en sulfato de hierro y la m_{GS4} la más baja.

Tabla II. Fases identificadas en las muestras m_{AS1} y m_{AS2} (Figura 5.1).

Especie	Fórmula química	Notación
Romboclasa	$(H_3O)Fe(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	A
Lausenita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	B
Fayalita	Fe_2SiO_4	C
Wadsleyita	$Fe_{2.33}Si_{0.67}O_4$	D

Tabla III. Fases identificadas en las muestras m_{GS3} y m_{GS4} (Figura 5.2).

Especie	Fórmula química	Notación
Kornelita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	A
Romboclasa	$(H_3O)Fe(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	B
Wadsleyita	$Fe_{2.33}Si_{0.67}O_4$	C

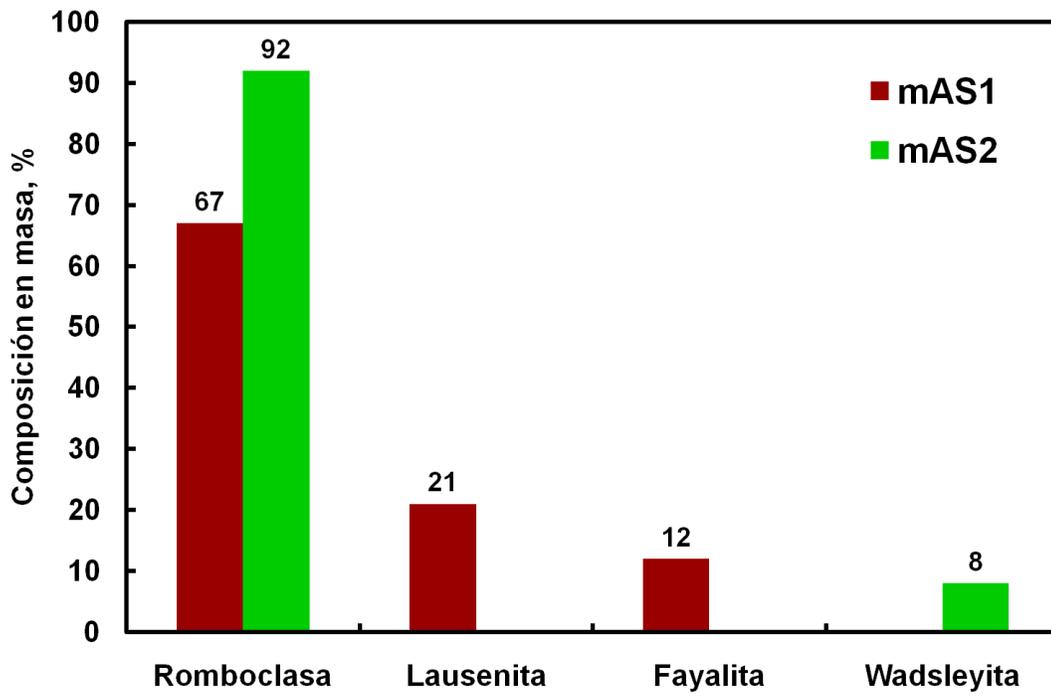


Figura 5.3. Composición mineralógica (% peso) de las muestras m_{AS1} y m_{AS2} estimadas mediante el software Match!

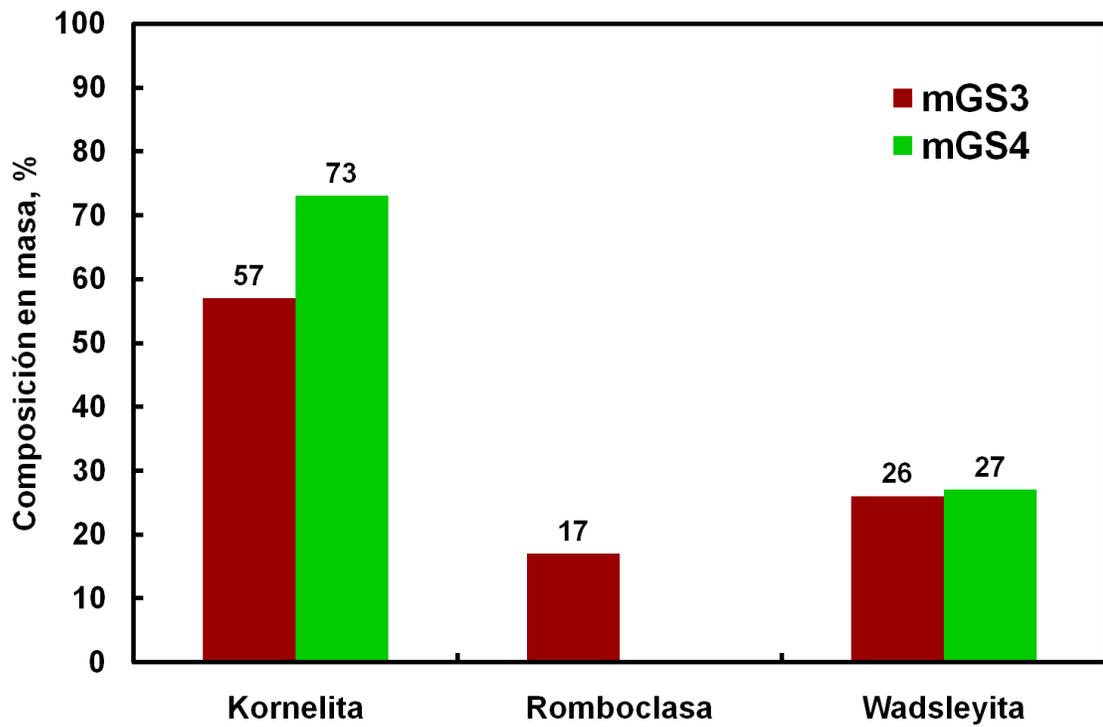


Figura 5.4. Composición mineralógica (% peso) de las muestras mGS3 y mGS4 estimadas mediante el software Match!

5.2 Termogramas de DSC y TGA no Isotérmicos.

La Figura 5.5 muestra los termogramas de TGA obtenidos en condiciones no isotérmicas mediante calentamiento de 20 °C/min desde 25 hasta 1200 °C en atmósfera de aire.

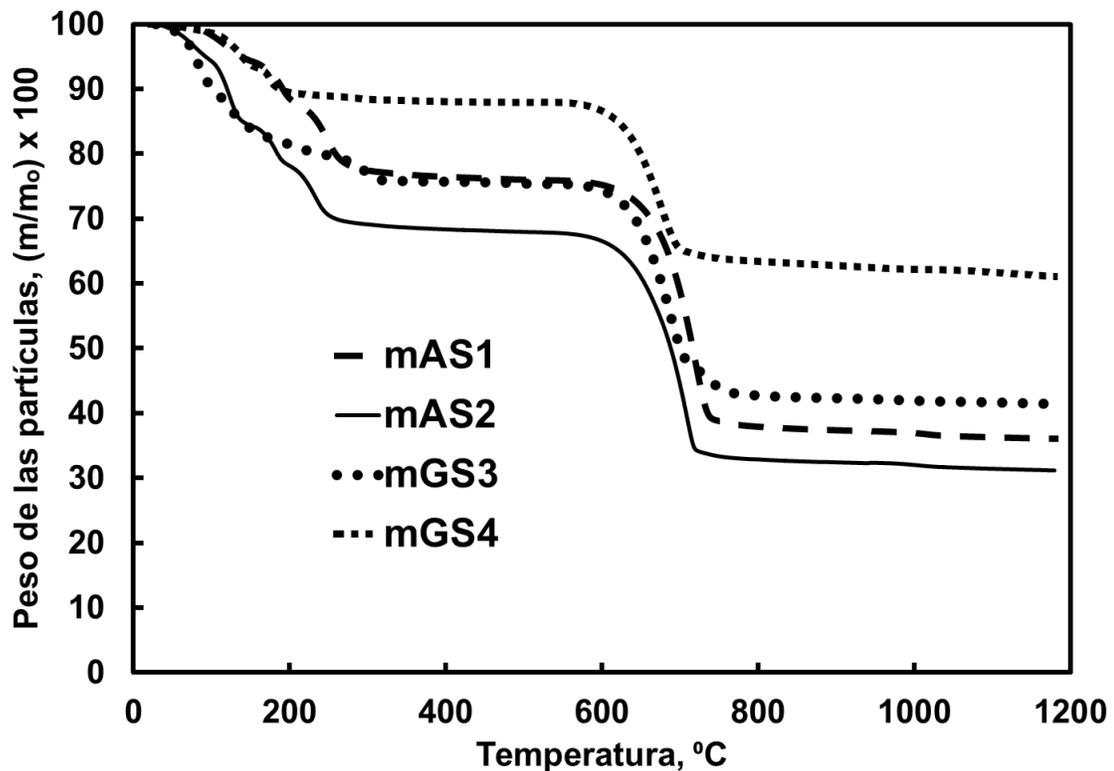


Figura 5.5. Termogramas no isotérmicos de TGA de las muestras sulfatadas de escoria en atmósfera de aire. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

Con el fin de establecer las bases para la posterior discusión de los datos experimentales, en la Figura 5.6 se reproduce de manera cualitativa la forma general de los termogramas mostrados en la Figura 5.5. En este trabajo, las

pérdidas de peso asociadas a las etapas de deshidratación (ΔW_I) y descomposición (ΔW_{II}) se definieron como:

$$\Delta W_I = 100 - m_1 \quad (5.2.1)$$

$$\Delta W_{II} = m_1 - m_2 \quad (5.2.2)$$

donde m_1 y m_2 representan el peso de las partículas al final de las etapas I y II, respectivamente.

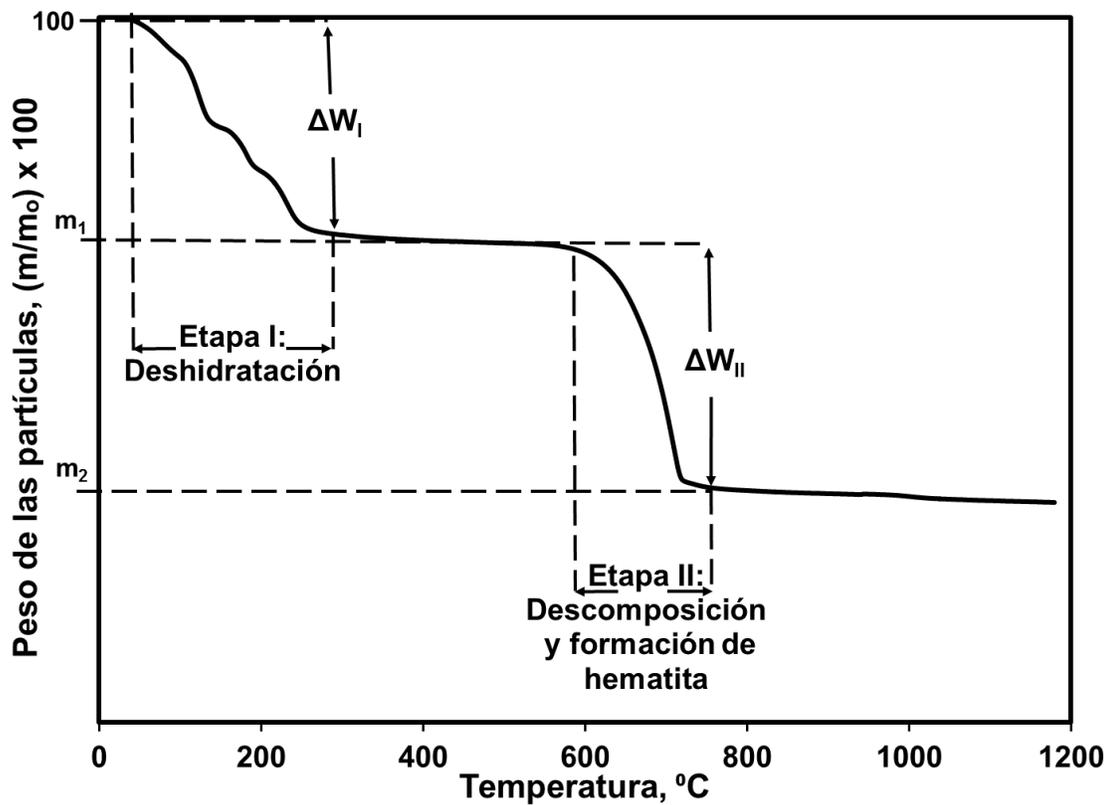


Figura 5.6. Etapas de Pérdida de Peso.

En general, en los termogramas TGA no isotérmicos mostrados en la Figura 5.5 se observaron las dos etapas características descritas en la Figura 5.6 durante los experimentos. Dependiendo de la muestra, la primera etapa ocurrió en el

intervalo de 45-330 °C y se caracteriza por varias pérdidas escalonadas de peso. Esta etapa se considera asociada a la pérdida de agua de hidratación de las muestras.

La segunda etapa consta de una pérdida significativa de peso en el intervalo de 590-780 °C y se atribuye principalmente a la descomposición térmica de los sulfatos férricos presentes para producir hematita. En general, al cabo del proceso de calentamiento las muestras perdieron de 39 a 69% de su peso inicial; la muestra mAS2 perdió la mayor cantidad de masa (69%), mientras la mGS4 perdió la menor cantidad (39%).

La Figura 5.7 muestra los resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las muestras analizadas.

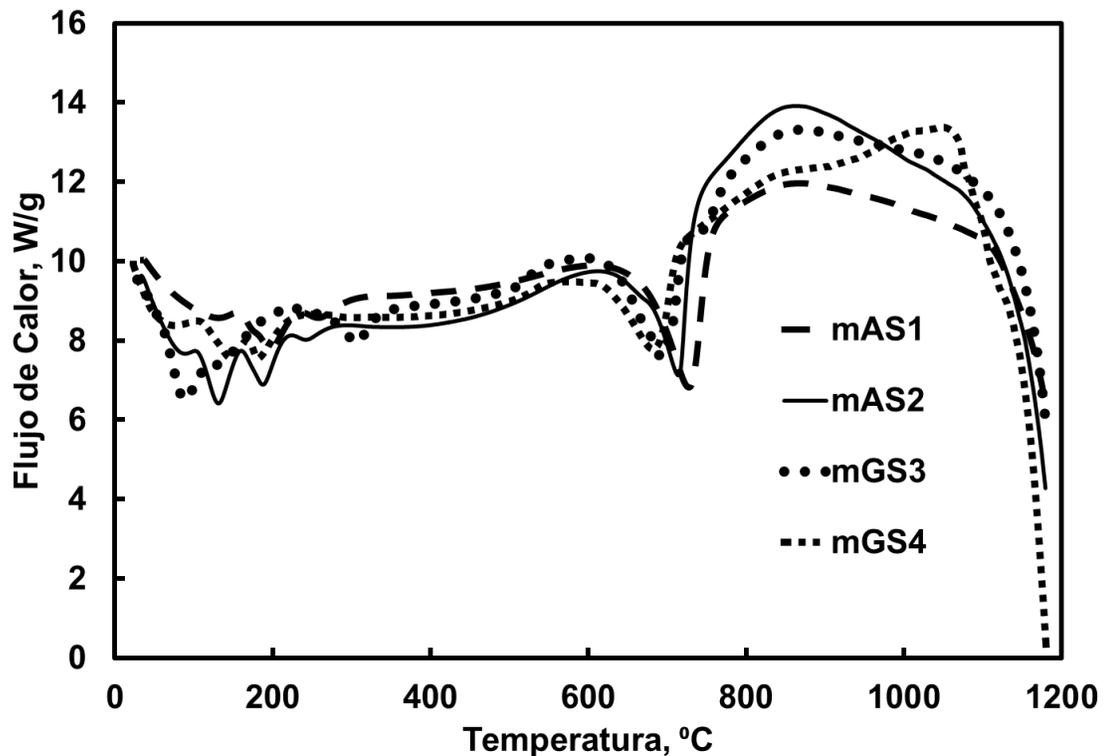


Figura 5.7. Termogramas no isotérmicos de DSC de las muestras sulfatadas de escoria en atmósfera de aire. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

De manera similar al tratamiento de los termogramas de TGA no isotérmicos, en la Figura 5.8 se muestra una gráfica cualitativa de los resultados de DSC y el procesamiento de los datos. Los termogramas se dividieron en las etapas de deshidratación y descomposición discutidas previamente. El área sombreada en los picos de la Figura 5.8 representa el calor endotérmico consumido por la muestra durante los diversos procesos. El valor numérico de dichas áreas se obtuvo mediante el software disponible en el equipo simultáneo Thermal Analysis SDT2960.

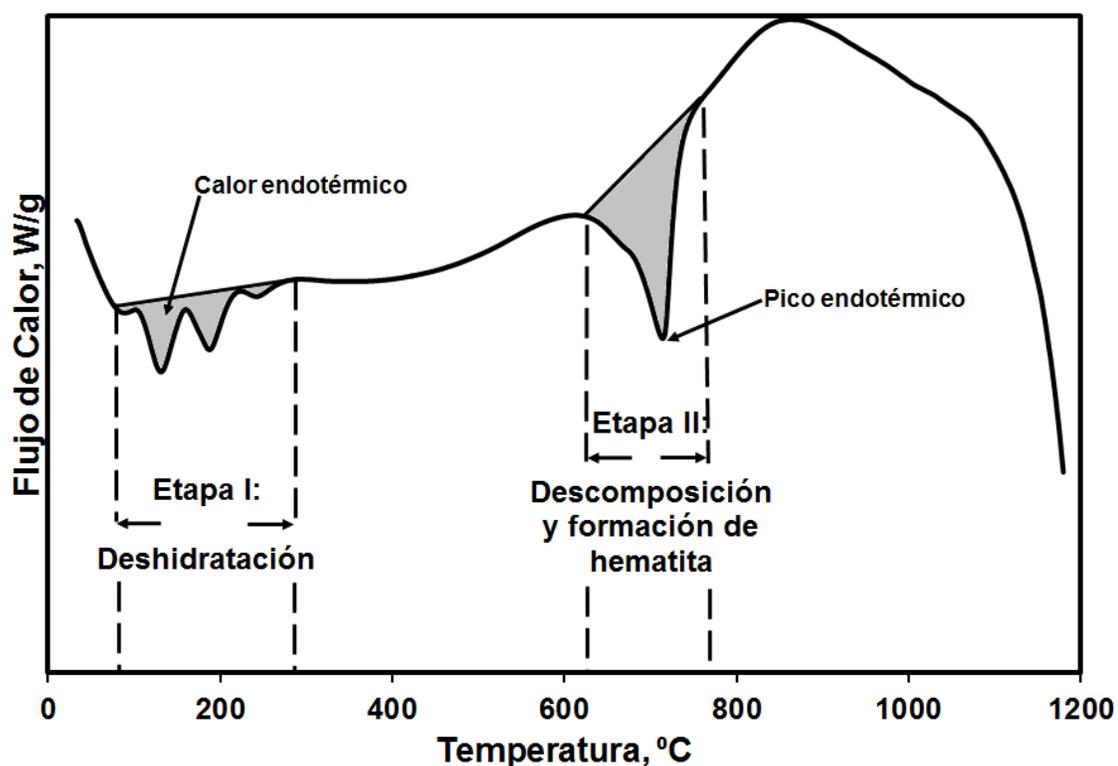


Figura 5.8. Determinación de los valores de calor endotérmico en las etapas de deshidratación y descomposición en los termogramas de DSC.

Los termogramas no isotérmicos de la Figura 5.7 de todas las muestras resultaron tener un comportamiento similar. En general, se observa una

secuencia de varios picos endotérmicos en el intervalo de: 75 a 345 °C. Para una muestra determinada, el número de picos endotérmicos observados en el termograma de DSC coincide con el número de pérdidas escalonadas de peso registrado en el termograma de TGA correspondiente a dicha muestra. Por lo tanto, es razonable atribuir los picos endotérmicos en la señal de DSC a las diversas subetapas que ocurren durante la deshidratación de las muestras.

Asimismo, un solo pico endotérmico de mayor magnitud se observó en el intervalo de 610 a 770 °C. Por comparación con los termogramas de TGA discutidos previamente, este proceso puede atribuirse principalmente a la descomposición de los sulfatos de hierro para producir hematita.

5.3 Termogramas de DSC y TGA Isotérmicos a 700 °C.

A partir de los datos experimentales de DSC y TGA no isotérmicos, se identificaron los intervalos de temperatura en los cuales ocurren las etapas de deshidratación (75-345 °C) y descomposición (610-770 °C) de las muestras sulfatadas de escoria. Consecuentemente, se decidió llevar a cabo experimentos de DSC y TGA isotérmicos a 700 °C con el fin de reproducir las condiciones de procesamiento del reactor de descomposición térmica a nivel piloto (Wilkomirsky et al., 2012) y comparar su comportamiento con los experimentos no isotérmicos.

Debido a la forma de operación del equipo de análisis térmico utilizado en este trabajo, para llevar a cabo los experimentos isotérmicos la muestra fue primeramente calentada a una rapidez de 20 °C/min hasta 700 °C. Posteriormente, dicha temperatura se mantuvo constante hasta que las señales de TGA y DSC se estabilizaron, lo cual típicamente ocurrió al cabo de 15-20 min después de haberse alcanzado la temperatura objetivo.

Durante este trabajo, fue de interés verificar si las muestras se encontraban completamente oxidadas y que los procesos observados en los experimentos de TGA y DSC fueran atribuibles únicamente al efecto de la temperatura. Con este fin, se realizaron experimentos en atmósferas alternativas de aire y nitrógeno, donde este último simula condiciones de una atmósfera inerte.

Las Figuras 5.9 y 5.10 muestran los resultados de TGA y DSC, respectivamente, obtenidos para la muestra m_{GS4}, la cual se presenta aquí como un ejemplo. Se observa que el comportamiento de esta muestra no presentó diferencias significativas al cambiar el tipo de atmósfera. Este comportamiento se observó en todas las muestras analizadas, por lo que puede

aseverarse que las muestras sulfatadas de escoria se encuentran totalmente oxidadas y los procesos registrados en los experimentos de DSC y TGA pueden atribuirse únicamente al efecto de la temperatura.

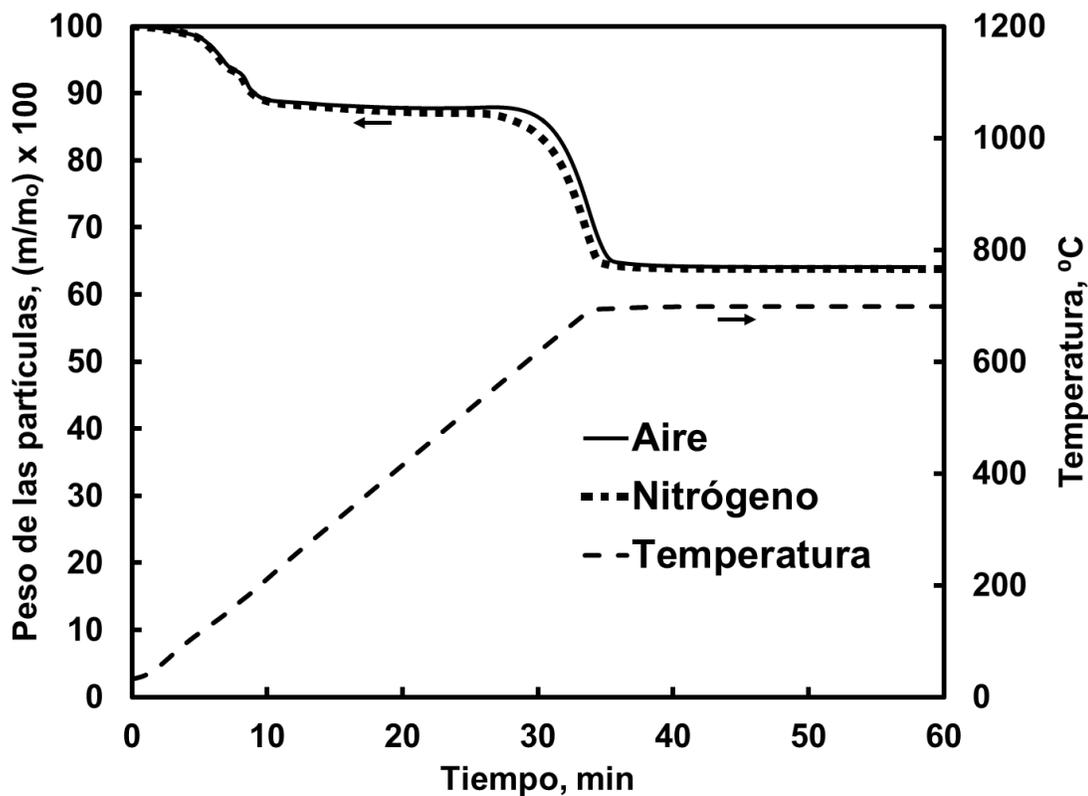


Figura 5.9. Termograma comparativo de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire y nitrógeno de la muestra m_{GS4}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

Una vez establecido lo anterior, se discuten a continuación los termogramas de DSC y TGA isotérmicos obtenidos en atmósfera de aire, en el entendido que los resultados son asimismo válidos para atmósfera de nitrógeno.

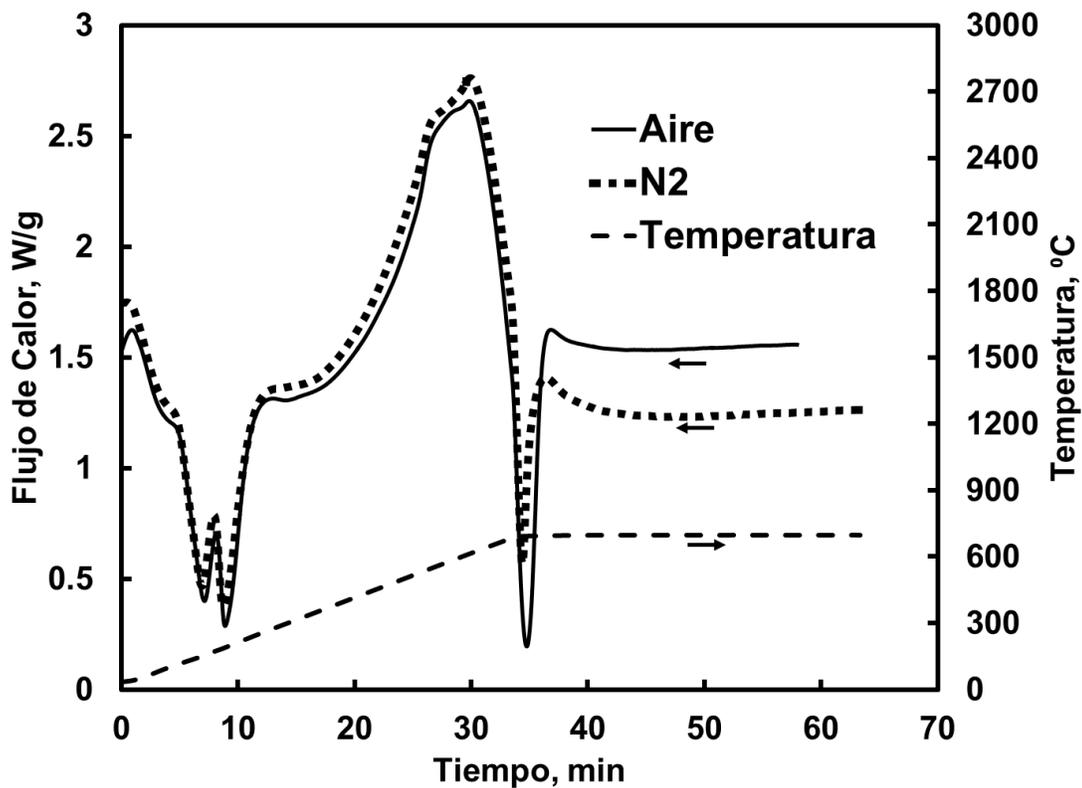


Figura 5.10. DSC comparativo de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire y nitrógeno de la muestra m_{GS4} . Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

En las Figuras del 5.11 a 5.14 se muestran los termogramas TGA isotérmicos a 700 °C. En general, las pérdidas de peso observadas oscilaron entre 36-67%; la muestra m_{AS2} registró la mayor pérdida, mientras la muestra m_{GS4} la menor pérdida. En comparación con los experimentos no isotérmicos, las pérdidas de peso obtenidas son muy similares pues oscilaron entre 39-69% y de igual manera la muestra m_{AS2} registró la mayor pérdida y la muestra m_{GS4} la menor.

En las Figuras 5.15 a 5.18 se muestran los resultados de DSC. Los termogramas son similares a los obtenidos en los experimentos no isotérmicos reportados en la Figura 5.7, en particular en lo relativo al pico endotérmico

atribuido a la descomposición de los sulfatos de hierro para producir hematita. Esto sugiere que las reacciones de descomposición de los sulfatos de hierro pueden llevarse a cabo en su totalidad a 700 °C; por lo tanto, no es necesario calentar las muestras a temperaturas superiores.

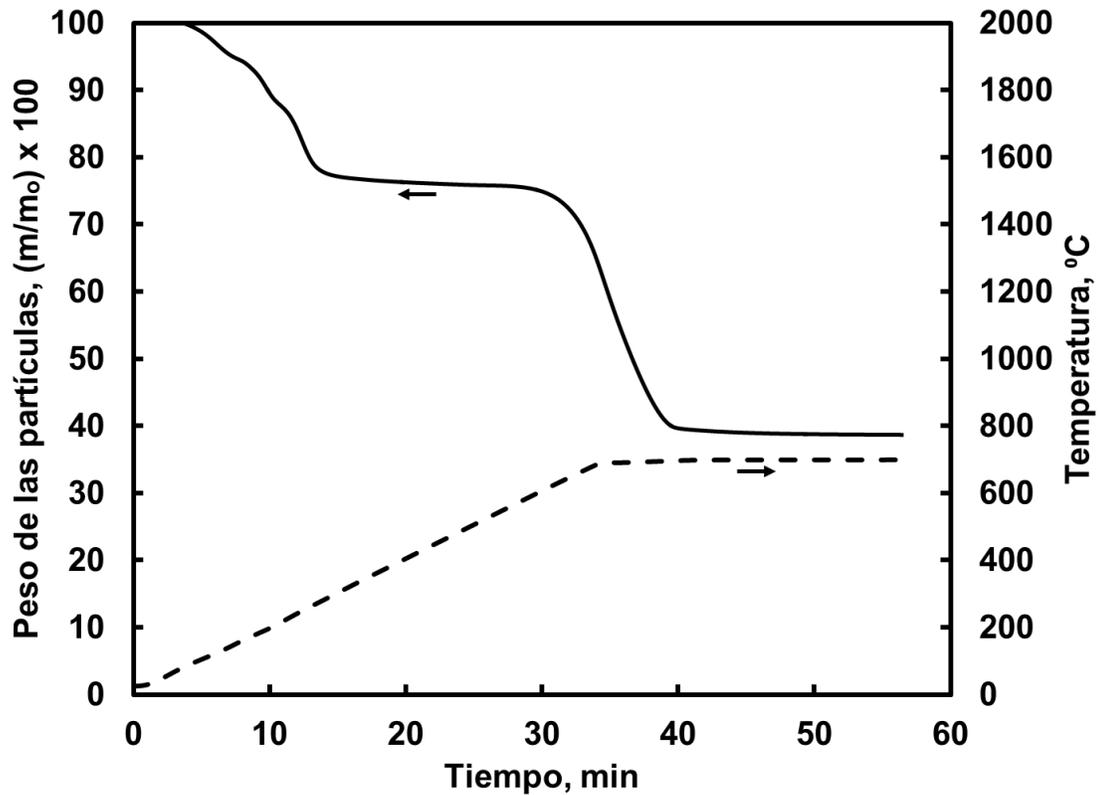


Figura 5.11. Termograma de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m_{AS1} . Rapidez de calentamiento: 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

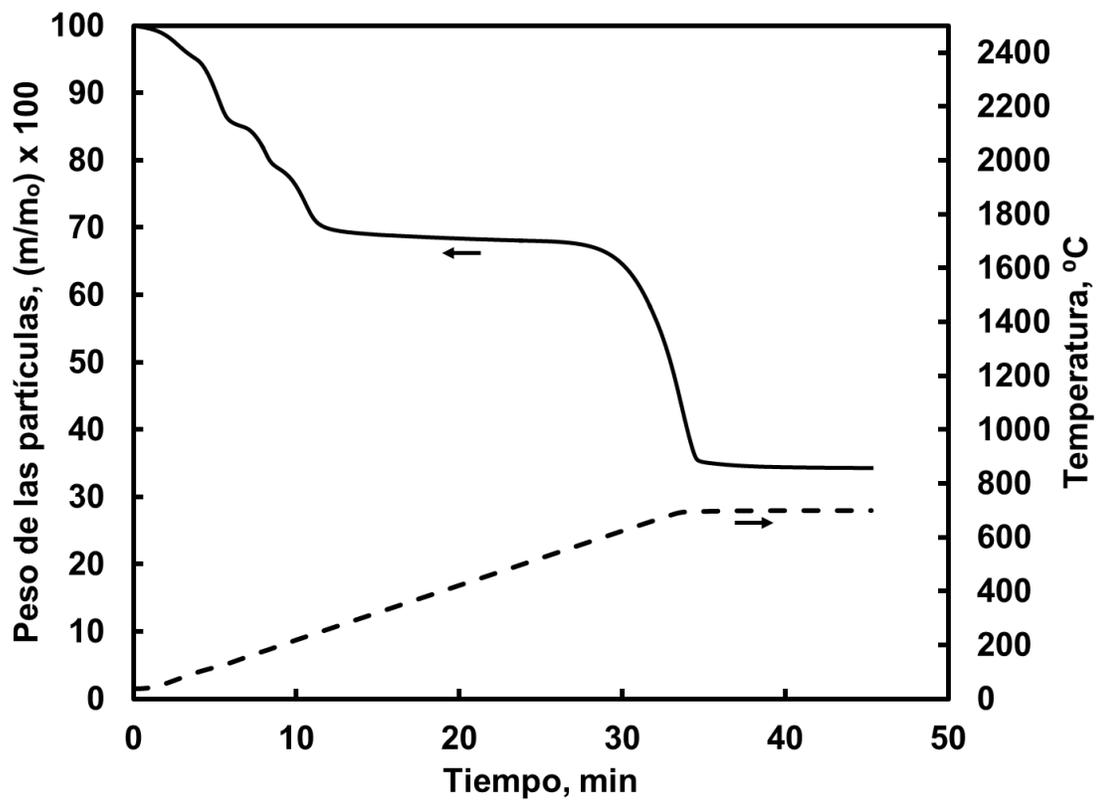


Figura 5.12. Termograma de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m_{AS2}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

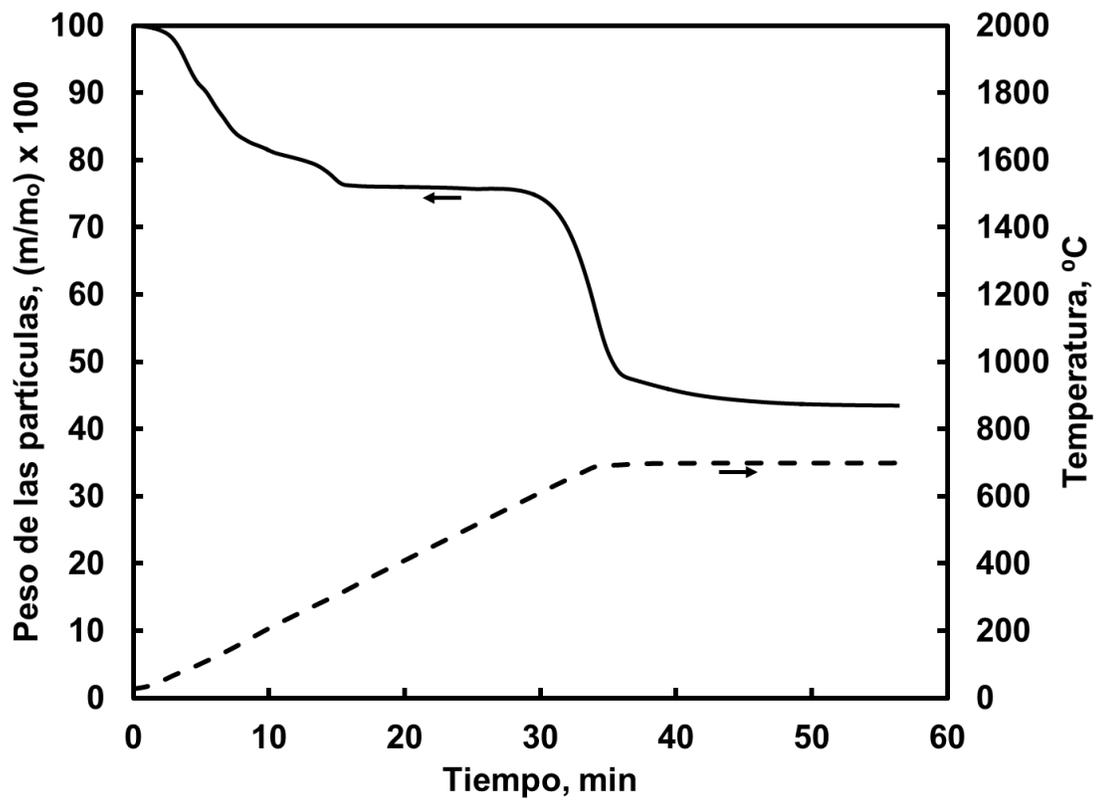


Figura 5.13. Termograma de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m_{GS3} . Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

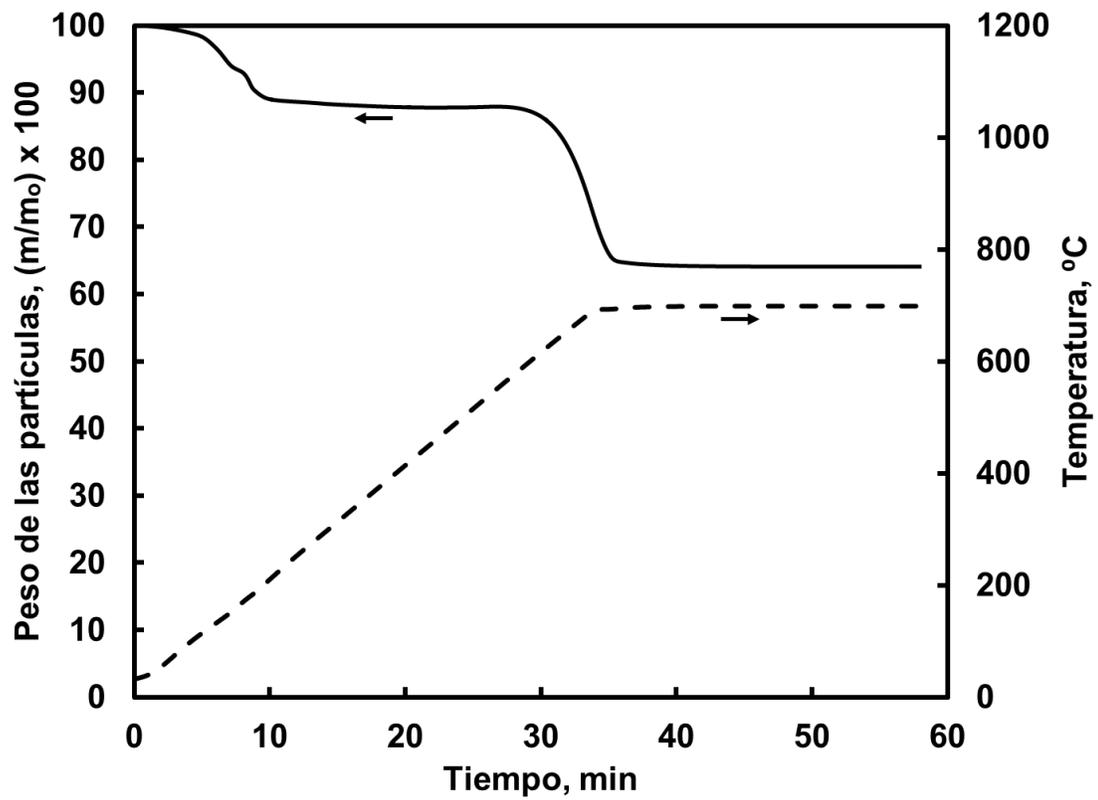


Figura 5.14. Termograma de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra mGS4. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

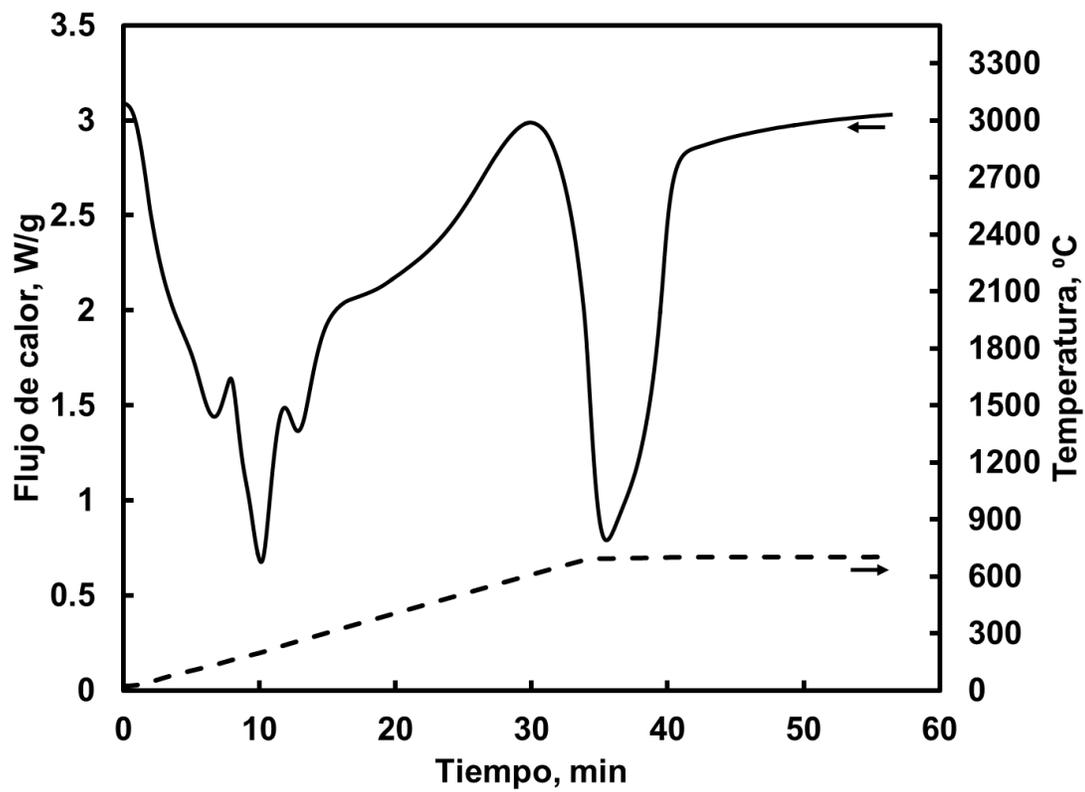


Figura 5.15. DSC de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra m_{AS1}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

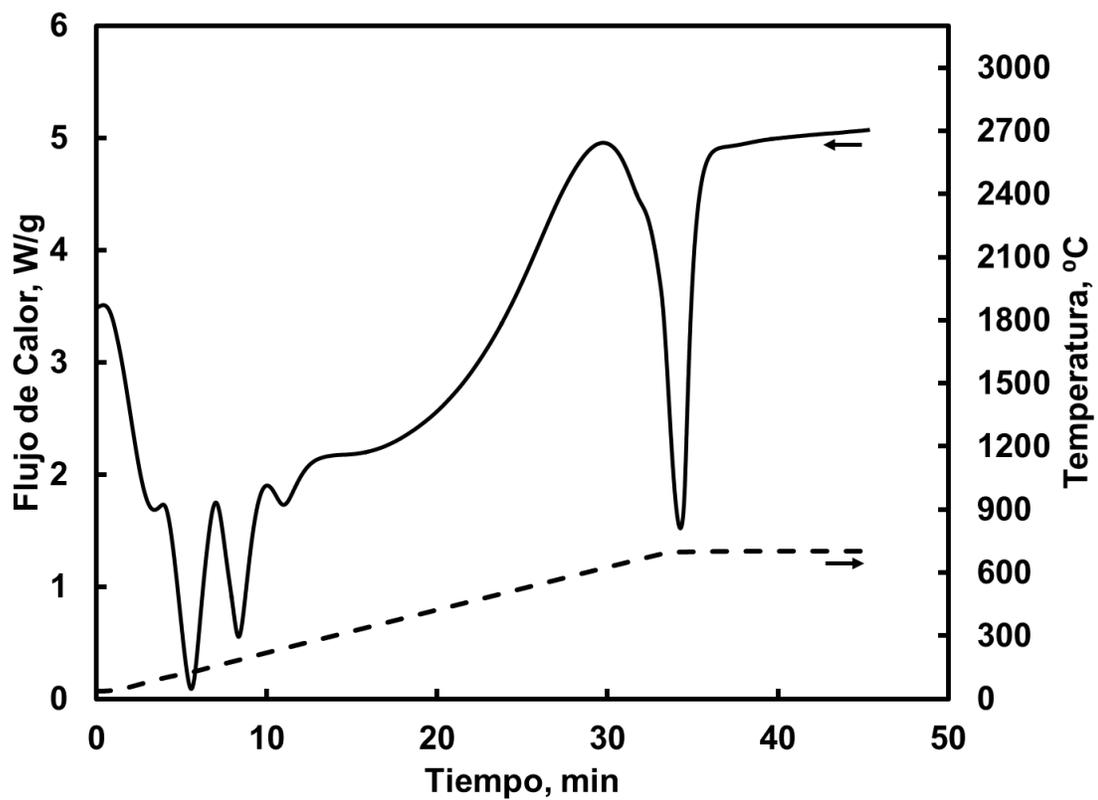


Figura 5.16. DSC de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra MAS2. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

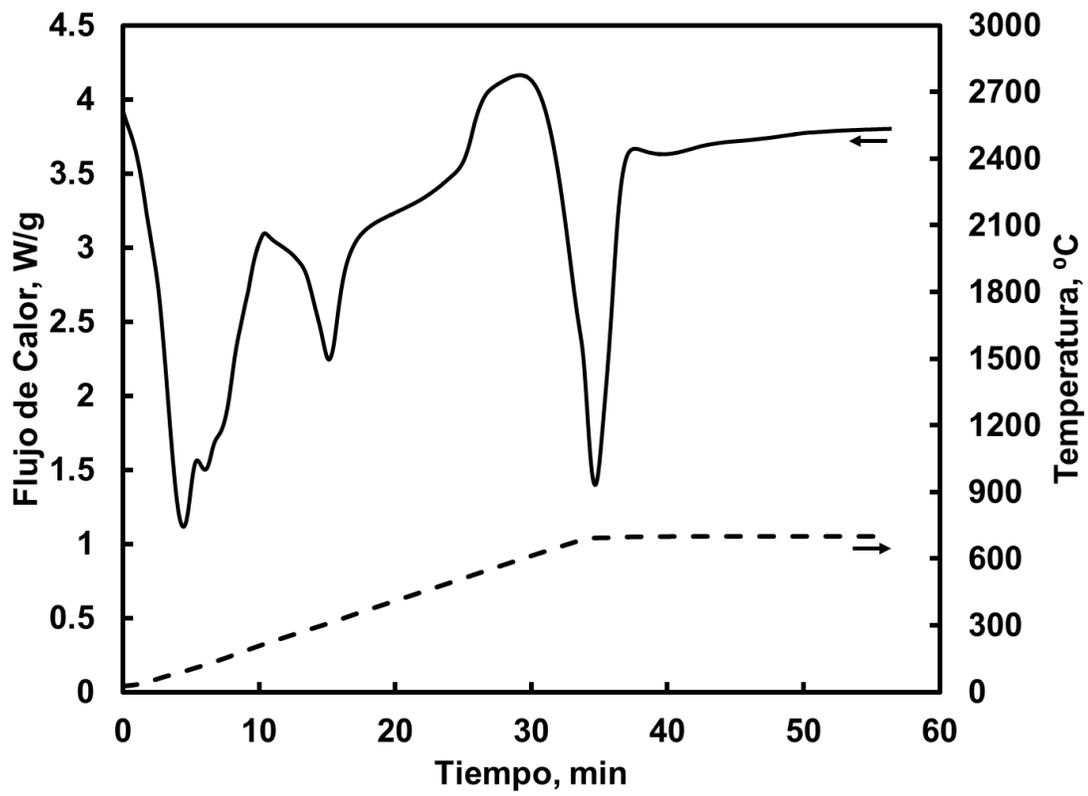


Figura 5.17. DSC de descomposición isotérmica a 700°C en atmósfera aire de la muestra mGS3. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

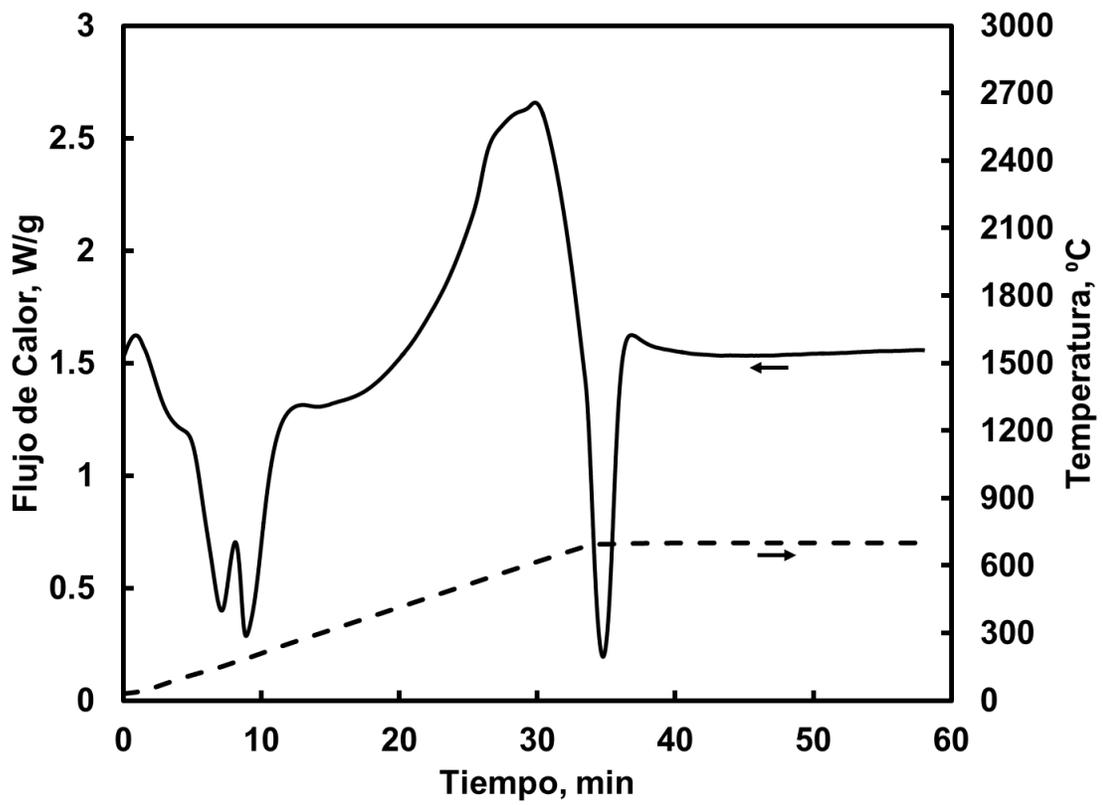


Figura 5.18. DSC de descomposición isotérmica a 700 °C en atmósfera aire de la muestra m_{GS4}. Rapidez de calentamiento: 20 °C/min.

5.4 Pérdidas de Peso, Calores Endotérmicos y Temperaturas Características.

En base a los experimentos isotérmicos a 700°C en ambiente de aire, se determinaron las temperaturas características, cambios de peso y calor de las reacciones endotérmicas mencionadas en el capítulo 4.

En la Figura 5.19 se muestra la pérdida de masa en la etapa de deshidratación (ΔW_i) de las partículas en las muestras analizadas. Siendo la muestra m_{GS4} la que menos pierde entre los 47 y 378°C, debido a que contiene la menor cantidad de sulfato de hierro hidratado, alejándose de las demás muestras por al menos el doble de su valor. La muestra m_{AS2} , por el contrario, pierde mayor cantidad de masa, esto debido a que la romboclasa sufre deshidratación y desulfatación en ese rango de temperaturas. Las dos muestras restantes tienen un porcentaje de pérdida de masa similar de alrededor del 25%.

La Figura 5.20 contiene la comparación de las pérdidas de masa de las cuatro muestras en la etapa II y se observa un comportamiento similar. La muestra m_{GS4} nuevamente tuvo la menor pérdida de masa, por lo que se espera que la calcina resultante muestre un valor en composición en masa menor a las demás. En contraste, la muestra con mayor pérdida de masa fue la m_{AS1} . Las muestras m_{AS1} , m_{AS2} y m_{GS3} presentaron valores similares entre sí, del orden de 32-37%.

La Figura 5.21 muestra las pérdidas totales de peso de las muestras analizadas. Se observa que la pérdida de masa de la muestra m_{GS4} fue sustancialmente menor al observado en las otras muestras. Esto puede atribuirse a su menor contenido de sulfato de hierro, como se mostró en la Figura 5.4. En oposición, la muestra m_{AS2} registró las mayores pérdidas de

peso; este comportamiento era de esperarse ya que de acuerdo al análisis de DRX dicha muestra contiene la mayor cantidad de sulfatos férricos.

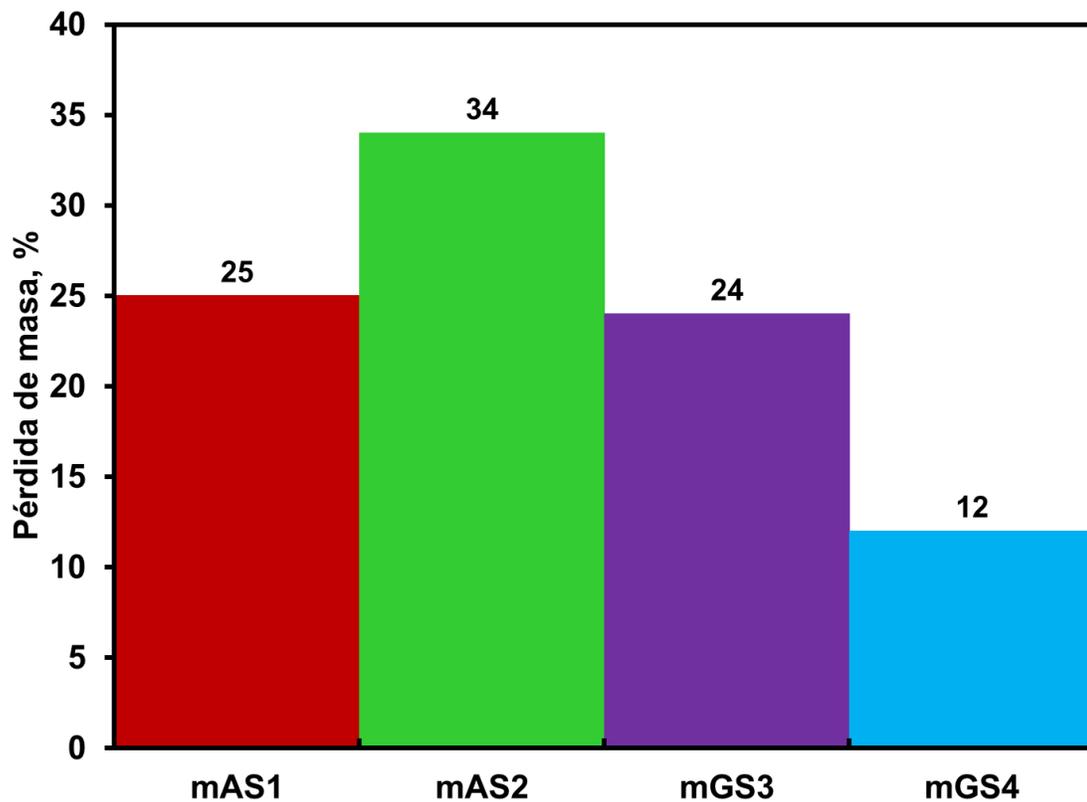


Figura 5.19. Pérdida de masa de cada muestra de escoria sulfatada en la etapa de deshidratación (ΔWI).

Los calores endotérmicos asociados a la deshidratación y descomposición de la escoria sulfatada se muestran en las Figuras 5.22 y 5.23 respectivamente.

Al comparar las Figuras 5.19 y 5.22 se observa una tendencia similar; es decir, la muestra mAS2 presentó el valor más alto de calor endotérmico, mientras las muestras mAS1 y mGS3 presentaron valores similares.

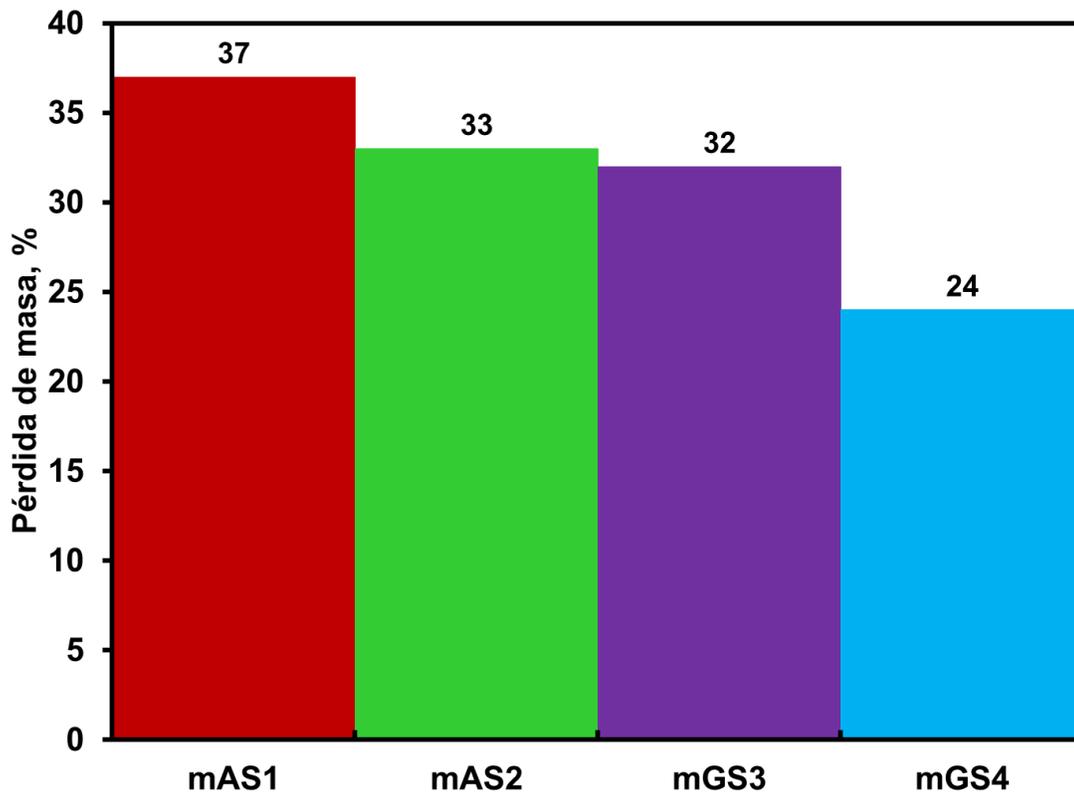


Figura 5. 20. Pérdida de masa de cada muestra de escoria sulfatada en la etapa de descomposición (ΔW_{II}).

Los valores de calor endotérmico asociados a la descomposición del sulfato férrico fueron corregidos debido a que el valor original considera la masa inicial húmeda. Por lo tanto, para obtener valores más aproximados a lo que realmente ocurre en el reactor de descomposición térmica, se calculó el calor endotérmico de reacción por unidad de masa seca de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\left(\frac{Q}{m_{seca}}\right) = \frac{(Q/m_0)}{(m/m_0)^*} \quad (5.4.1)$$

donde Q/m_{seca} es el calor endotérmico corregido, Q/m_0 el calor endotérmico obtenido del termograma de flujo de calor y $(m/m_0)^*$ la fracción masa al tiempo antes de la reacción de descomposición.

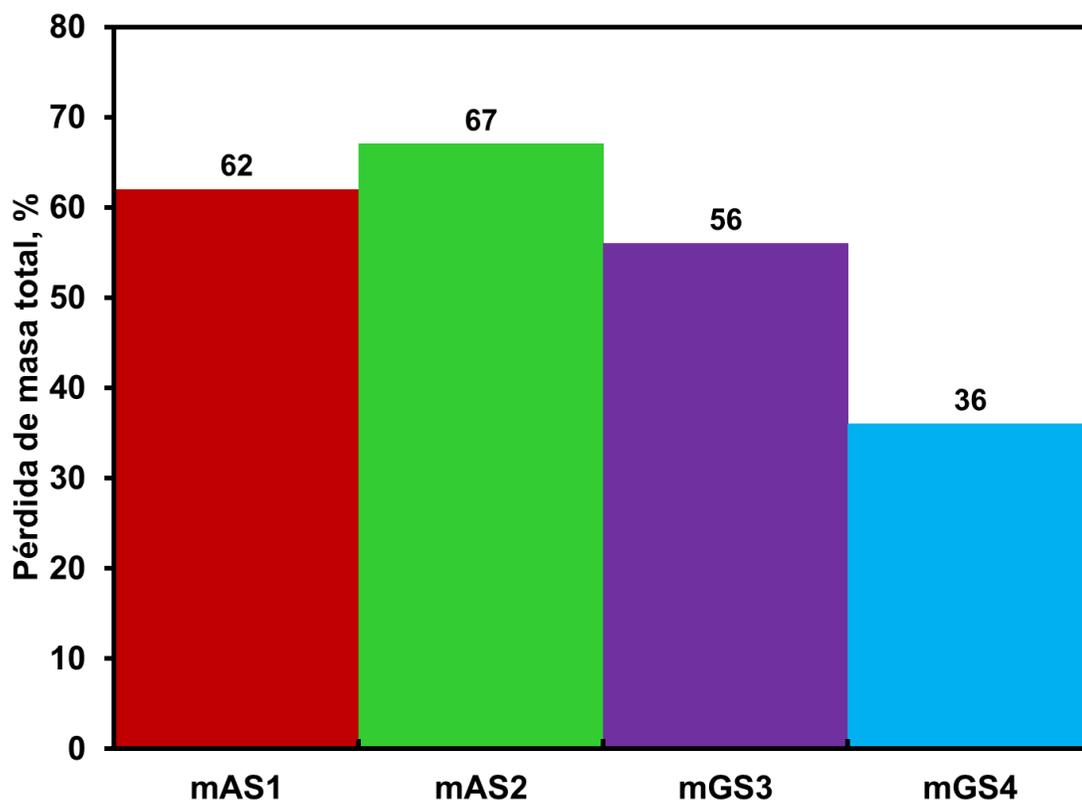


Figura 5.21. Pérdida de masa total de todas las muestras de escoria sulfatada.

Ahora, si comparamos las Figuras 5.20 y 5.23 observamos que entre mayor pérdida de masa, mayor calor se requiere para completar la reacción de descomposición para formar hematita.

Se obtuvo el valor del cambio de entalpía para la reacción de descomposición del sulfato de hierro III, por medio del programa HSC (Oy, 2002), y este resultó ser de 1407 kJ/kg. Al comparar este valor teórico con los valores

experimentales obtenidos para cada muestra, se puede confirmar lo dicho anteriormente, entre mayor pérdida de peso en la etapa II, mayor calor se consume en esta etapa para formar hematita, y más cercano es el valor experimental al teórico, siendo la muestra m_{AS1} la que más se acerca con 834 kJ/kg.

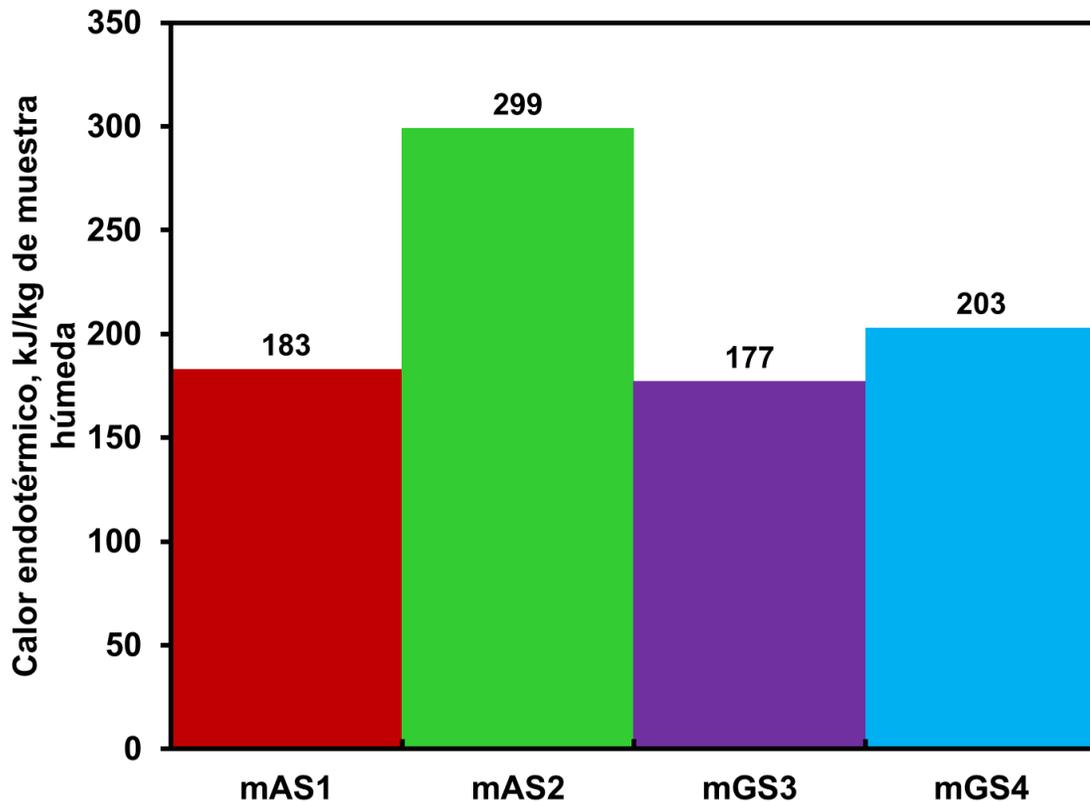


Figura 5.22. Calores endotérmicos asociados a la etapa de deshidratación.

La Figura 5.24 contiene información acerca del calor endotérmico total de las cuatro muestras. Al compararse con la Figura 5.21, que muestra la pérdida de masa total, se observa que la muestra m_{AS1} es la que ocupa mayor cantidad de calor aunque no sea la muestra que más pierde masa hasta los 700°C.

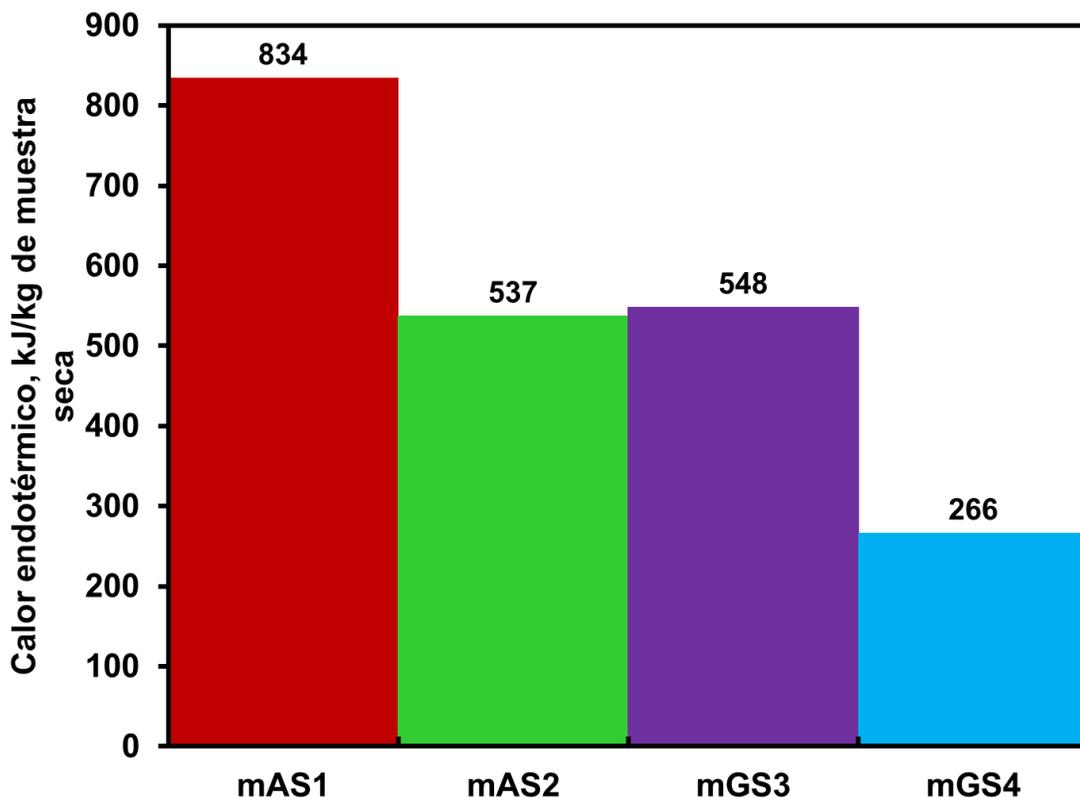


Figura 5.23. Calores endotérmicos corregidos asociados a la etapa de descomposición.

Una implicación práctica de los resultados anteriores es en el aspecto económico. En tal sentido, es recomendable llevar a cabo la sulfatación con SO_3 gaseoso ya que se producen sulfatos con menor contenido de agua de hidratación y, consecuentemente, se requerirá de menor cantidad de energía para deshidratarlos.

La Figura 5.25 muestra las temperaturas iniciales de deshidratación determinadas a partir del nacimiento del primer pico endotérmico en los experimentos de DSC (Figuras 5.15- 5.18). Se hace notar que, a excepción de la muestra mGS4, en las demás muestras el valor de la temperatura inicial de deshidratación fue inferior a 100 °C.

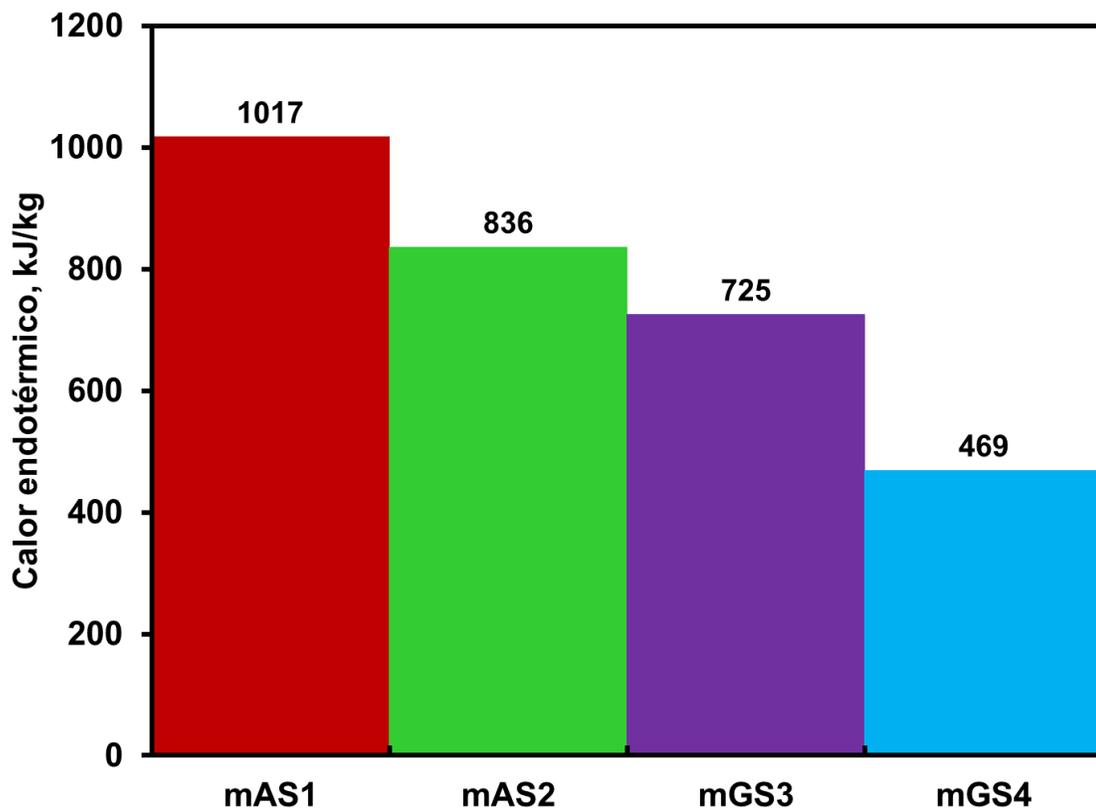


Figura 5.24. Calor endotérmico total en las cuatro muestras.

La Figura 5.26 muestra las temperaturas de descomposición incipiente para formar hematita. Estos valores se determinaron a partir del nacimiento del pico endotérmico de descomposición de las muestras. Se observa que los valores son similares entre las cuatro muestras y cercanos a 600°C.

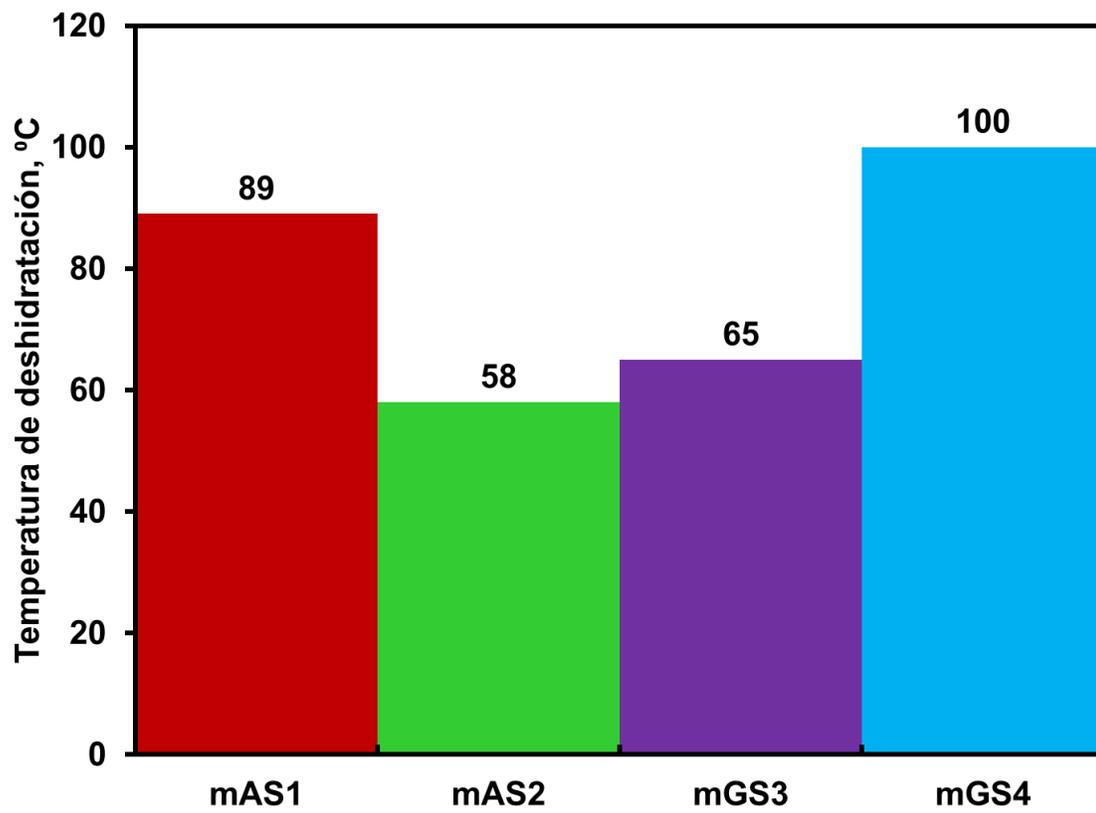


Figura 5.25. Temperaturas iniciales de deshidratación.

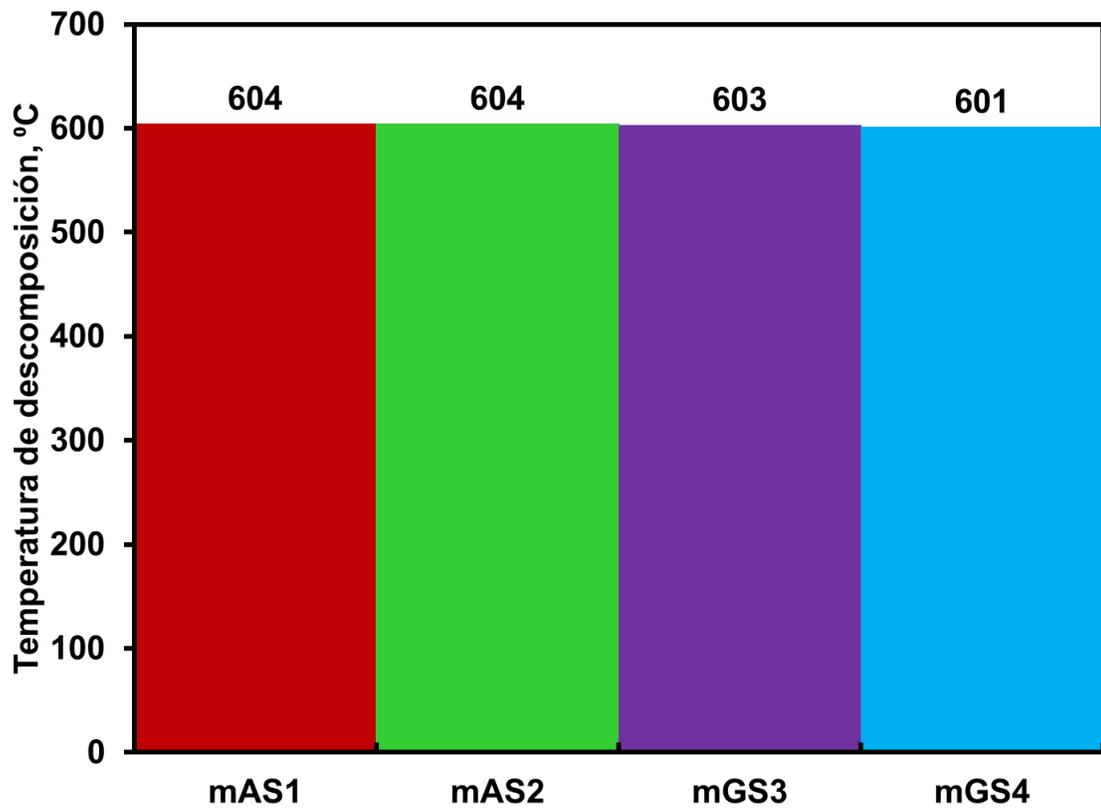


Figura 5.26. Temperaturas iniciales de la etapa II de descomposición.

5.5 Caracterización de Calcinas.

Se reprodujeron las condiciones isotérmicas de trabajo en una mufla para así recabar suficiente muestra (calcina) para su posterior caracterización, su identificación se resume en la Tabla IV.

Tabla IV. Notación de las cuatro calcinas.

Muestra	Sulfatación	Muestra de origen	Muestra de calcina
1	H ₂ SO ₄ (l)	mAS1	CAS1
2	H ₂ SO ₄ (l)	mAS2	CAS2
3	SO ₃ (g)	mGS3	CGS3
4	SO ₃ (g)	mGS4	CGS4

Después del tratamiento térmico, las muestras son a simple vista similares entre sí, de color rojo tierra característico como se aprecia en la Figuras 5.27.

Se llevó a cabo la caracterización de las calcinas por medio de DRX y se obtuvieron los difractogramas mostrados en la Figura 5.28. Se observa que todas las calcinas muestran como fase predominante a la hematita. En la Tabla V se encuentra la notación utilizada en los difractogramas de dicha Figura.

En la Figura 5.29 puede observarse que, como se esperaba, el contenido de hematita en la muestra CGS4 es el menor de todas las calcinas. Los porcentajes de Fayalita y Wadsleyita aumentaron, esto debido a que no reaccionan a temperaturas menores de 700°C (Verdes et al., 2012).

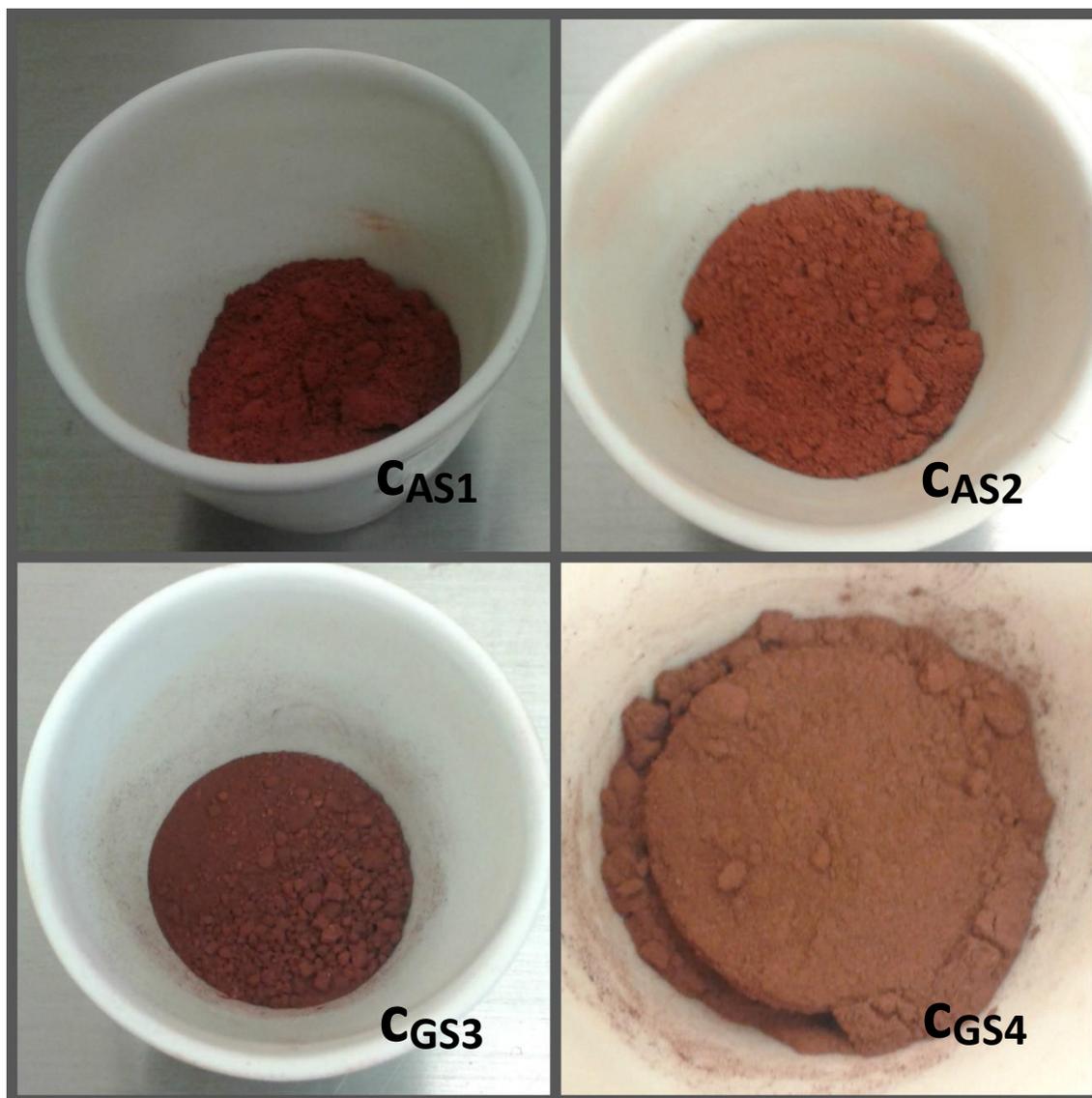


Figura 5.27. Calcinas.

I rel.

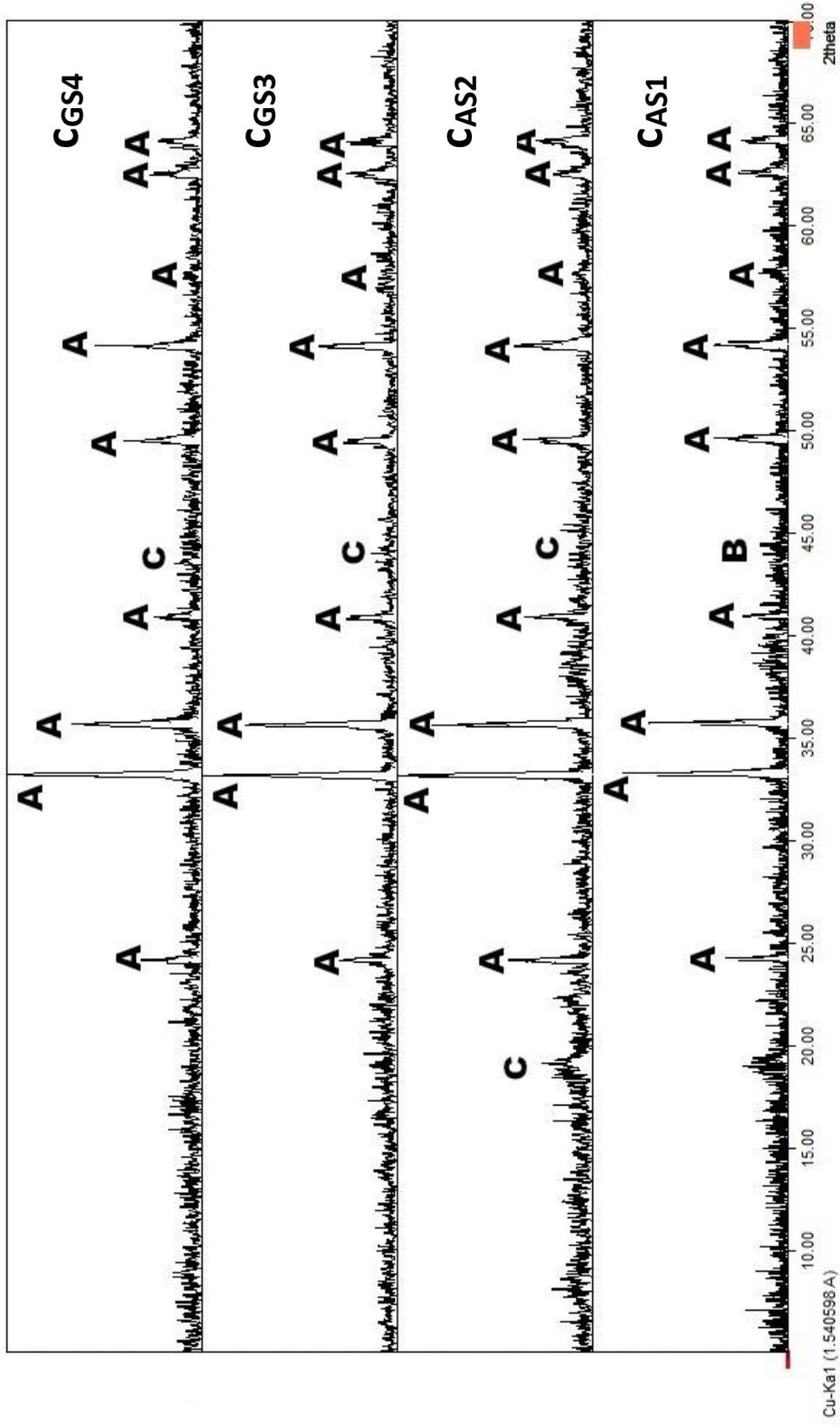


Figura 5.28. Comparación de difractogramas de Rayos X de todas las calcinas (CAS1, CAS2, CGS3 y CGS4 de abajo a arriba)

Tabla V. Fases identificadas en las calcinas (Figura 5.28).

Especie	Fórmula química	Notación
Hematita	Fe_2O_3	A
Fayalita	Fe_2SiO_4	B
Wadsleyita	$\text{Fe}_{2.33}\text{Si}_{0.67}\text{O}_4$	C

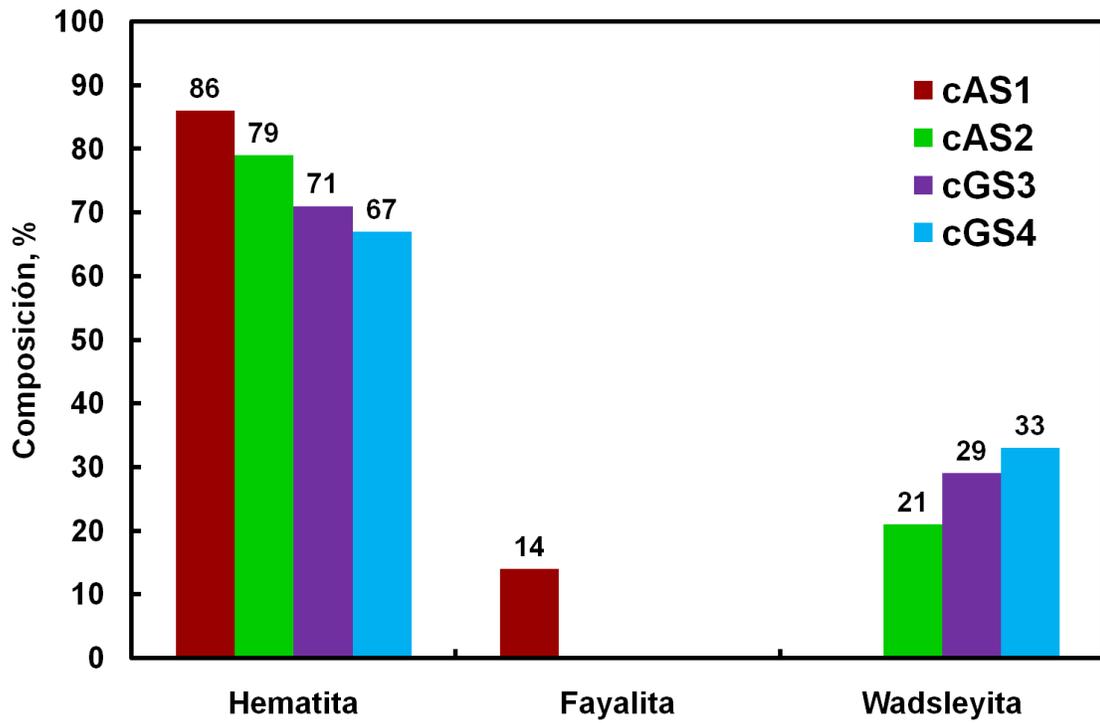


Figura 5.29. Composición mineralógica (% peso) de todas las muestras de calcina estimadas mediante el software Match!

5.6 Propuesta de Mecanismos de Reacción

Con el fin de explicar los cambios de peso observados en las partículas durante los experimentos de TGA, se propusieron mecanismos de reacción para las muestras analizadas. En virtud de que los resultados de DRX indicaron diferencias en cuanto a la composición de las muestras originales y sus respectivas calcinas, se propusieron cuatro mecanismos de reacción los cuales se resumen en la Tablas VI-IX junto con sus respectivos balances de masa para cada muestra.

Tabla VI. Mecanismo de reacción propuesto y balances de masa para la muestra m_{AS1}.

Mecanismo de reacción			
$Fe_2(SO_4)_3 * 5H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_1} Fe_2(SO_4)_3 * H_2O_{(s)} + 4H_2O_{(g)}$			(5.1)
$Fe_2(SO_4)_3 * H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_2} Fe_2(SO_4)_{3(s)} + H_2O_{(g)}$			(5.2)
$(H_3O)Fe(SO_4)_2 * 3H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_3} (H_3O)Fe(SO_4)_{2(s)} + 3H_2O_{(g)}$			(5.3)
$(H_3O)Fe(SO_4)_{2(s)} \xrightarrow{\varepsilon_4} \frac{1}{2}Fe_2(SO_4)_{3(s)} + H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}H_2SO_{4(l)}$			(5.4)
$Fe_2(SO_4)_{3(s)} \xrightarrow{\varepsilon_5} Fe_2O_{3(s)} + 3SO_{3(g)}$			(5.5)
Especie	Ecuaciones		Restricciones
A: $Fe_2(SO_4)_3 * 5H_2O$	$n_A = n_{A_0} - \varepsilon_1$	(5.6)	$0 \leq \varepsilon_1 \leq n_{A_0}$
B: $Fe_2(SO_4)_3 * H_2O$	$n_B = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$	(5.7)	$0 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_1$
C: $(H_3O)Fe(SO_4)_2 * 3H_2O$	$n_C = n_{C_0} - \varepsilon_3$	(5.8)	$0 \leq \varepsilon_3 \leq n_{C_0}$
D: $(H_3O)Fe(SO_4)_2$	$n_D = \varepsilon_3 - \varepsilon_4$	(5.9)	$0 \leq \varepsilon_4 \leq \varepsilon_3$
E: $Fe_2(SO_4)_3$	$n_E = \varepsilon_2 + \frac{1}{2}\varepsilon_4 - \varepsilon_5$	(5.10)	$0 \leq \varepsilon_5 \leq (\varepsilon_2 + \frac{1}{2}\varepsilon_4)$
F: Fe_2O_3	$n_F = \varepsilon_5$	(5.11)	

Tabla VII. Mecanismo de reacción propuesto y balances de masa para la muestra MAS2.

Mecanismo de reacción			
$(H_3O)Fe(SO_4)_2 * 3H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_1} (H_3O)Fe(SO_4)_{2(s)} + 3H_2O_{(g)}$			(5.12)
$(H_3O)Fe(SO_4)_{2(s)} \xrightarrow{\varepsilon_2} \frac{1}{2}Fe_2(SO_4)_{3(s)} + H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}H_2SO_{4(l)}$			(5.13)
$Fe_2(SO_4)_{3(s)} \xrightarrow{\varepsilon_3} Fe_2O_{3(s)} + 3SO_{3(g)}$			(5.14)
Especie	Ecuaciones		Restricciones
A: $(H_3O)Fe(SO_4)_2 * 3H_2O$	$n_A = n_{A_0} - \varepsilon_1$	(5.15)	$0 \leq \varepsilon_1 \leq n_{A_0}$
B: $(H_3O)Fe(SO_4)_2$	$n_B = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$	(5.16)	$0 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_1$
C: $Fe_2(SO_4)_3$	$n_C = \frac{1}{2}\varepsilon_2 - \varepsilon_3$	(5.17)	$0 \leq \varepsilon_3 \leq \frac{1}{2}\varepsilon_2$
D: Fe_2O_3	$n_D = \varepsilon_3$	(5.18)	

En estas expresiones, los símbolos ε_j representan la coordenada de reacción de la j-ésima reacción química. Para una reacción química arbitraria:



la coordenada de reacción se define como:

$$d\varepsilon = \frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} \quad (5.42)$$

donde n_A, n_B, n_C, n_D son las moles de las especies A, B, C y D, respectivamente, y a, b, c, d son los coeficientes estequiométricos en la reacción (5.41).

En base a esta definición, se realizaron balances de masa para cada especie presente en las partículas considerando las reacciones en las que participa. El resultado de dichos balances para los mecanismos se muestra en las Tablas VI-IX. En estas expresiones, los valores n_{i0} representan la cantidad inicial de la especie i en las partículas. Como el número de moles no puede ser negativo, se establecieron ciertos límites en los cuales los valores de ε pueden variar, también mostrados en las Tablas VI-IX.

Tabla VIII. Mecanismo de reacción propuesto y balances de masa para la muestra m_{GS3}.

Mecanismo de reacción			
$Fe_2(SO_4)_3 * 7H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_1} Fe_2(SO_4)_3 * 5H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)}$			(5.19)
$Fe_2(SO_4)_3 * 5H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_2} Fe_2(SO_4)_3 * H_2O_{(s)} + 4H_2O_{(g)}$			(5.20)
$Fe_2(SO_4)_3 * H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_3} Fe_2(SO_4)_3_{(s)} + H_2O_{(g)}$			(5.21)
$(H_3O)Fe(SO_4)_2 * 3H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_4} (H_3O)Fe(SO_4)_2_{(s)} + 3H_2O_{(g)}$			(5.22)
$(H_3O)Fe(SO_4)_2_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_5} \frac{1}{2}Fe_2(SO_4)_3_{(s)} + H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}H_2SO_{4(l)}$			(5.23)
$Fe_2(SO_4)_3_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_6} Fe_2O_3_{(s)} + 3SO_3_{(g)}$			(5.24)
Especie	Ecuaciones		Restricciones
A: $Fe_2(SO_4)_3 * 7H_2O$	$n_A = n_{A_0} - \varepsilon_1$	(5.25)	$0 \leq \varepsilon_1 \leq n_{A_0}$
B: $Fe_2(SO_4)_3 * 5H_2O$	$n_B = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$	(5.26)	$0 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_1$
C: $Fe_2(SO_4)_3 * H_2O$	$n_C = \varepsilon_2 - \varepsilon_3$	(5.27)	$0 \leq \varepsilon_3 \leq \varepsilon_2$
D: $(H_3O)Fe(SO_4)_2 * 3H_2O$	$n_D = n_{D_0} - \varepsilon_4$	(5.28)	$0 \leq \varepsilon_4 \leq n_{D_0}$
E: $(H_3O)Fe(SO_4)_2$	$n_E = \varepsilon_4 - \varepsilon_5$	(5.29)	$0 \leq \varepsilon_5 \leq \varepsilon_4$
F: $Fe_2(SO_4)_3$	$n_F = \varepsilon_3 + \frac{1}{2}\varepsilon_5 - \varepsilon_6$	(5.30)	$0 \leq \varepsilon_6 \leq (\varepsilon_3 + \frac{1}{2}\varepsilon_5)$
G: Fe_2O_3	$n_G = \varepsilon_6$	(5.31)	

Tabla IX. Mecanismo de reacción propuesto y balances de masa para la muestra mGS4.

Mecanismo de reacción			
$Fe_2(SO_4)_3 * 7H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_1} Fe_2(SO_4)_3 * 5H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)}$			(5.32)
$Fe_2(SO_4)_3 * 5H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_2} Fe_2(SO_4)_3 * H_2O_{(s)} + 4H_2O_{(g)}$			(5.33)
$Fe_2(SO_4)_3 * H_2O_{(s)} \xrightarrow{\varepsilon_3} Fe_2(SO_4)_{3(s)} + H_2O_{(g)}$			(5.34)
$Fe_2(SO_4)_{3(s)} \xrightarrow{\varepsilon_4} Fe_2O_{3(s)} + 3SO_{3(g)}$			(5.35)
Especie	Ecuaciones		Restricciones
A: $Fe_2(SO_4)_3 * 7H_2O$	$n_A = n_{A_0} - \varepsilon_1$	(5.36)	$0 \leq \varepsilon_1 \leq n_{A_0}$
B: $Fe_2(SO_4)_3 * 5H_2O$	$n_B = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$	(5.37)	$0 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_1$
C: $Fe_2(SO_4)_3 * H_2O$	$n_C = \varepsilon_2 - \varepsilon_3$	(5.38)	$0 \leq \varepsilon_3 \leq \varepsilon_2$
D: $Fe_2(SO_4)_3$	$n_D = \varepsilon_3 - \varepsilon_4$	(5.39)	$0 \leq \varepsilon_4 \leq \varepsilon_3$
E: Fe_2O_3	$n_E = \varepsilon_4$	(5.40)	

Por lo tanto, si se conocen las moles iniciales de cada especie en las partículas y el valor de las coordenadas de reacción ε_j en un instante dado, es posible calcular a partir de las ecuaciones en las Tablas VI-IX la composición de las partículas a cualquier instante durante los experimentos. Una vez obtenida la composición, es posible calcular el peso de las partículas mediante la expresión:

$$m_p = \sum_{i=1}^k n_i M_i \quad (5.42)$$

donde m_p es la masa de la partícula, n_i y M_i son, respectivamente, el número de moles y el peso molecular de la i -ésima especie, y k es el número total de especies presentes en la partícula. Los valores obtenidos mediante la ecuación (5.29) puede entonces compararse con los valores experimentales de TGA.

La Figura 5.30 muestra la comparación entre los valores calculados de acuerdo a los mecanismos de reacción propuestos (ecuaciones 5.6-5.11 para la muestra m_{AS1} , 5.15-5.18 para la muestra m_{AS2} , 5.25-5.31 para la muestra m_{GS3} y 5.36-5.40 para la muestra m_{GS4}) y los datos experimentales de TGA para todas las muestras. Se observa una buena concordancia entre ambas cantidades. Por lo tanto, los mecanismos de reacción propuestos pueden representar razonablemente los cambios significativos observados en las partículas durante los experimentos de TGA.

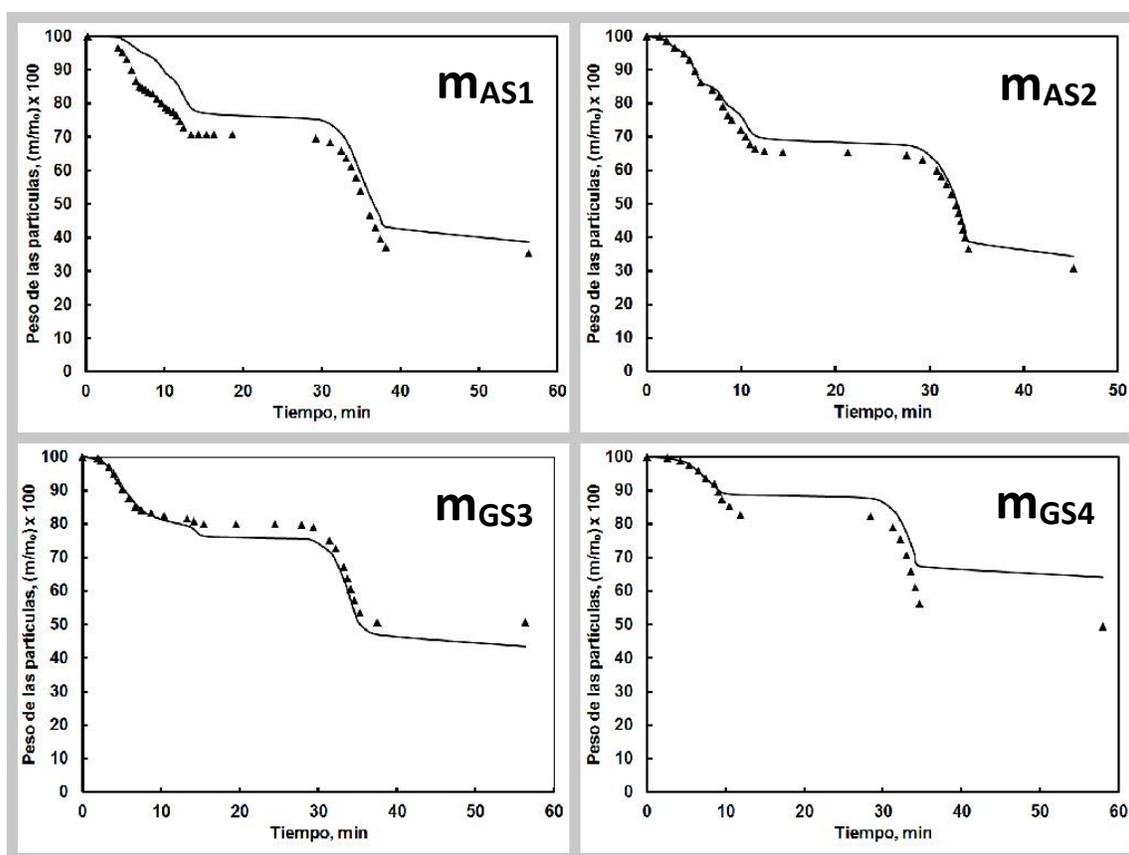


Figura 5.30. Comparación entre el porcentaje m/m_0 experimental (línea continua) y valores calculados (triángulos) en base al mecanismo de reacción propuesto para todas las muestras.

Como se observa en la Figura 5.30, los datos con un mejor ajuste son los de las muestras m_{AS2} y m_{GS3} . La muestra m_{AS1} se aleja en la etapa de deshidratación y la muestra m_{GS4} en la de descomposición y formación de hematita. Entre otros factores, esto puede deberse a que su composición en inertes es más grande que la obtenida con el software Match! (Putz, 2014).

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

Los resultados del presente estudio se pueden resumir como sigue:

1. La mayoría de los componentes de las muestras de escoria consisten de sulfatos de hierro con diferente grado de hidratación entre sí.
2. La atmósfera para la realización de los experimentos de TGA y DSC no fue relevante debido a que las muestras se encuentran completamente oxidadas. Consecuentemente, los fenómenos observados en las partículas pueden atribuirse exclusivamente al efecto de la temperatura.
3. Las pérdidas de peso total en las partículas oscilaron entre 36-67%, dependiendo de la cantidad de sulfatos de hierro hidratado contenido en la muestra de escoria sulfatada.
4. El calor endotérmico consumido por la reacción de descomposición del sulfato de hierro seco para formar hematita varió de entre 266-834 kJ/kg.
5. De acuerdo a la caracterización de las calcinas por medio de DRX, la fase predominante fue hematita, por lo que el proceso desarrollado en este trabajo es factible para su producción.
6. El mecanismo de reacción propuesto para las etapas de deshidratación y descomposición de las partículas concuerda razonablemente con los datos experimentales de TGA y con los análisis de DRX.

6.2 Recomendaciones

1. Para el correcto funcionamiento del proceso es muy importante descomponer la escoria inmediatamente después de que es sulfatada para que no se humedezca al contacto con el ambiente y así ahorrar en energía para eliminar dicha humedad.

2. Se recomienda obtener datos termoquímicos de los sulfatos encontrados en la muestras para realizar los cálculos termodinámicos necesarios.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Mehta, B., 2014, Synthetic Iron Oxide Pigments.
- MMMonitor, 2014, Iron Oxide Pigments Market Research Report, United States.
- Oy, O. R., 2002, HSC Chemistry.
- Parra, R., 2012, Recuperación de Metales desde Escorias de Fundición de Cobre: a Zero-WasteProcess, *Proyecto INNOVA 12IDL2-13385*, Universidad de Concepción.
- Petkova, V., Y. Pelovski, D. Paneva, and I. Mitov, 2011, Influence of gas media on the thermal decomposition of second valence iron sulphates: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 105, p. 793-803.
- Potter, M. J., 2003, Iron Oxide Pigments, *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, p. 41.1-41.3.
- Putz, H., 2014, Match!
- Straszko, J., M. Olszak-Humienik, and J. Możejko, 1997, The kinetic parameters of thermal decomposition hydrated iron sulphate: *Journal of thermal analysis*, v. 48, p. 1415-1422.
- Verdes, B., I. Chira, M. VIRGOLICI, and V. MOISE, 2012, Thermal stability of fayalite system formation at the interface between steel and mould.: *Scientific Bulletin*, v. 74.
- Wang, T., K. A. Debelak, and J. A. Roth, 2007, Dehydration of iron(II) sulfate heptahydrate: *Thermochimica Acta*, v. 462, p. 89-93.
- Wendlandt, W., 1974, *Thermal Methods of Analysis*.
- Wilkomirsky, I., R. Parra, E. Balladares, and F. Parada, 2012, FORMULACIÓN GENERAL-LINEA 2, PROYECTO DE I+D APLICADA, Universidad de Concepción, p. Capítulo 2.