

**Estudio preliminar del reaprovechamiento de los crisoles de arcilla refractaria desechados  
en los laboratorios de la Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales**

**Lizeth Katherinne Babativa Barajas**

**María Paula Villafrade Rueda**

**Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Metalúrgica**

**Director**

**Pedro Luis Delvasto Angarita**

**Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales**

**Bucaramanga**

**2020**

### **Agradecimientos**

A mí por tanta dedicación, lucha y no rendirme nunca, a pesar de todas las adversidades en mi camino, sin mi esfuerzo, esto nunca había sido posible; pero también gracias a todos los angelitos que se me cruzaron en mi camino para ayudarme cuando más lo necesite, y obvio a mis padres y hermanas.

*Katherinne Babativa*

A Dios porque la voluntad de él me permitió cumplir con el proceso académico para llevar a cabo mis estudios.

A mi papá Mauricio Villafrade por ser incondicional, sin él nada de esto hubiera sido posible. A mi hija María Gabriela que fue mi motor, mi inspiración para dar mi mejor esfuerzo y empeño. A Ricardo Suárez mi compañero de vida por estar siempre conmigo cuando más lo necesité. A mi nona Ernestina Bravo por su voz de aliento, por ser mi apoyo, por enseñarme tantas cosas de la vida y por confiar en mí.

A mi director, Pedro Delvasto por haberme dado la oportunidad de trabajar en este proyecto. A cada uno de los docentes y administrativos de la escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales que con su apoyo me guiaron en mi proceso formativo y lo más importante me ayudaron a crecer como persona.

*María Paula Villafrade Rueda*

## Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	17
1. Objetivos .....	18
1.1 Objetivo general .....	18
1.2 Objetivos específicos .....	18
2. Marco Referencial.....	19
2.1 Materiales refractarios. Generalidades.....	19
2.2 Materias primas para manufactura de refractarios.....	20
2.3 Ensayo al fuego.....	21
3. Metodología Experimental.....	22
3.1 Recolección y tratamiento de crisoles desechados. ....	22
3.2 Limpieza de la chamota mediante concentración gravimétrica. ....	23
3.3 Picnometría de la chamota, el producto limpio y la escoria. ....	25
3.4 Ensayo de caída.....	26
3.5 Conformado de las probetas con las mezclas más resistentes en el ensayo de caída. ....	27
3.6 Secado y sinterización de las probetas.....	28
3.7 Determinación de la resistencia al ataque por escoria. ....	29
4. Resultados y Discusión .....	31
4.1 Análisis de SEM EDS chamota de crisoles usados y de crisol limpio triturado.....	31

4.2 Análisis de alimento, residuo y producto limpio mediante análisis de imágenes y balance de masa del proceso de limpieza en el concentrador Knelson.....	36
4.3 Caracterización granulométrica de las materias primas utilizadas para la confección de mezclas refractarias.....	39
4.4 Análisis del ensayo de caída. ....	42
4.5 Análisis del ataque por escoria de las probetas de chamota y caolín, mediante análisis de imágenes. ....	43
4.6 Análisis SEM EDS del ataque por escoria de las probetas sinterizadas correspondientes a las mezclas: 0 (100% caolín) y 3 (50% chamota y 50% caolín).....	45
5. Implicaciones de estos resultados de cara al reciclaje de crisoles en el laboratorio de pirometalurgia.....	51
6. Conclusiones.....	53
Referencias Bibliográficas.....	55
Apéndices.....	57

### Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Crisoles desechados.....	22
Figura 2. a) Producto limpio. b) Residuo.....	23
Figura 3. a) Peso inicial de cada muestra y picnómetro. b) Peso de picnómetro con agua y muestra añadida. ....	25
Figura 4. a) Mezcla 0. b) Mezcla 1. c) Mezcla 2. d) Mezcla 3. Pellets de caolín y chamota después del ensayo de caída.....	27
Figura 5. a) y b). Molde o matriz utilizado para el conformado de los ladrillos. c) Ladrillos con las después del prensado. ....	28
Figura 6. a) Ladrillos en la estufa a $T=85^{\circ}\text{C}$ para el secado y b) en el horno para la sinterización. c) Ladrillos sinterizados.....	29
Figura 7. Tratamiento térmico de sinterización empleada en este trabajo, expresada en escala real tiempo-temperatura. ....	29
Figura 8. Ladrillos en el horno a) antes del ataque por escoria y b) después del ataque por escoria. ....	30
Figura 9. a) Ladrillo sin ataque. b) Ladrillo atacado.....	31
Figura 10. Imagen SEM de una muestra limpia obtenida de la trituración de crisoles desechados. (a) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flechas los puntos en los cuales se	

llevaron a cabo microanálisis químico por EDS. (b) Espectro EDS correspondiente al punto 1. (c) Espectro EDS correspondiente al punto 2. (d) Cuantificación de los espectros EDS mostrados.	32
Figura 11. Imagen SEM de una muestra de chamota obtenida de la trituración de crisoles desechados. (a) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flechas los puntos en los cuales se llevaron a cabo microanálisis químico por EDS. (b) Espectro EDS correspondiente al punto 1. (c) Espectro EDS correspondiente al punto 2. (d) Espectro EDS correspondiente al punto 3.	34
Figura 12. Imagen SEM de una muestra de chamota obtenida de la trituración de crisoles desechados. (a) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flecha el punto en el cual se llevó a cabo microanálisis químico por EDS. (b) Espectro EDS correspondiente al punto 1. (c) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flecha el punto en el cual se llevó a cabo microanálisis químico por EDS. (d) Espectro EDS correspondiente al punto 2.	35
Figura 13. Análisis de área mediante software de análisis de imágenes del alimento antes de la separación en el concentrador Knelson. a) Sin análisis. b) Con análisis.	37
Figura 14. Análisis de área mediante software de análisis de imágenes del producto limpio después de la separación en el concentrador Knelson. a) Sin análisis. b) Con análisis.	37
Figura 15. Análisis de área mediante software de análisis de imágenes del residuo después de la separación en el concentrador Knelson. a) Sin análisis. b) Con análisis.	38
Figura 16. Balance de masa del proceso de limpieza en el concentrador Knelson.	39
Figura 17. Histograma de % en volumen vs tamaño de partícula para el caolín.	40
Figura 18. Gráfica de % acumulado retenido y pasante vs tamaño de partícula para el caolín.	40
Figura 19. % en volumen vs tamaño de partícula para la chamota.	41
Figura 20. % en volumen vs tamaño de partícula para la chamota.	41

Figura 21. Porcentaje en peso de las mezclas de chamota y caolín vs número de caídas. ....	42
Figura 22. a) Probeta sin ataque. b) Mezcla 0 atacada. c) Mezcla 1 atacada. d) Mezcla 2 atacada. e) Mezcla 3 atacada.....	43
Figura 23. Porcentaje de daño promedio después del ataque con escoria en las probetas de mezcla 0, mezcla 1, mezcla 2 y mezcla 3. ....	44
Figura 24. Imagen SEM de una muestra 100% caolín atacada por escoria ácida. (a) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flechas los puntos en los cuales se llevaron a cabo microanálisis químico por EDS. (b) Espectro EDS correspondiente al punto 1. (c) Espectro EDS correspondiente al punto 2. (d) Espectro EDS correspondiente al punto 3. ....	46
Figura 25. Imagen SEM de una muestra 50% caolín y 50% chamota atacada por escoria ácida. (a) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flechas los puntos en los cuales se llevaron a cabo microanálisis químico por EDS. (b) Espectro EDS correspondiente al punto 1. (c) Espectro EDS correspondiente al punto 2. (d) Espectro EDS correspondiente al punto 3.....	47
Figura 26. Análisis micro químico lineal EDS para la mezcla 0. Se muestran los contenidos de Pb, Si, Fe, S en wt %.....	48
Figura 27. Análisis microquímico lineal EDS para la mezcla 0. Se muestran los contenidos de Al, K, Ca, Mg, en wt %.....	49
Figura 28. Análisis microquímico lineal EDS para la mezcla 0. Se muestran los contenidos de O, Na, en wt %.....	49
Figura 29. Análisis micro químico lineal EDS para la mezcla 3. Se muestran los contenidos de Pb, Si, Fe, S en wt %.....	50
Figura 30. Análisis microquímico lineal EDS para la mezcla 3. Se muestran los contenidos de Al, K, Ca, Mg, en wt %.....	50

---

Figura 31. Análisis microquímico lineal EDS para la mezcla 3. Se muestran los contenidos de O, Na, en wt % ..... 51

Figura 32. Diagrama de flujo del procedimiento para la fabricación de crisoles reciclados. .... 53

**Lista de tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Porcentajes en peso de las mezclas de chamota y caolín sometidas al ensayo de caídas.....	26
Tabla 2. Cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 11. ....	33
Tabla 3. Cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 12. ....	36
Tabla 4. Resultados de picnometría. ....	36
Tabla 5. Contenido relativo de partículas negras y blancas en las diferentes corrientes de entrada y salida al concentrador Knelson. ....	38
Tabla 6. Cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 24. ....	45
Tabla 7. Cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 25. ....	47

**Lista de Apéndices**

	<b>Pág.</b>
Apéndice A. Resultados de densidad del ensayo de picnometría. ....	57
Apéndice B. Factor de limpieza. ....	58
Apéndice C. Medidas ladrillos antes del ataque por escoria. ....	59
Apéndice D. Medidas de los ladrillos después del ataque por escoria. ....	60
Apéndice E. Peso ladrillos antes del ataque por escoria. ....	61
Apéndice F. Peso ladrillos después del ataque por escoria. ....	62
Apéndice G. Área de daño, área sin ataque y porcentaje de daño de los ladrillos de caolín y chamota. ....	63

## Resumen

**Título:** Estudio preliminar de la reciclabilidad de los crisoles de arcilla refractaria desechados en los laboratorios de la escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales\*

**Autores:** Lizeth Katherine Babativa Barajas, María Paula Villafrade Rueda\*\*

**Palabras Claves:** Chamota, arcilla refractaria, crisoles desechados, refractarios, óxidos, estabilidad térmica, resistencia al ataque químico.

### Descripción:

Al día de hoy, el Laboratorio de Pirometalurgia de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander lleva a cabo, con regularidad, pruebas para la determinación de oro en diversos minerales. Estos ensayos, conocidos como ensayos al fuego, se llevan a cabo en crisoles de arcilla refractaria, los cuales son de un solo uso. Esto genera una importante cantidad de residuos de crisoles desechados, aproximadamente 60 kg anuales, en dicho laboratorio. Surge entonces la necesidad de investigar sobre la reutilización de este tipo de residuos. En este sentido, el presente trabajo busca evaluar una alternativa de reutilización de estos, a través la recolección, la trituración, molienda y tamizado de los mismos, hasta obtener un tamaño menor a 150 micrómetros. Seguido a esto, se llevó a cabo una limpieza de la chamota obtenida mediante la separación en una concentradora gravimétrica tipo Knelson. Se evaluaron mezclas de diferente composición de caolín y chamota, mediante ensayo de caída, prensado uniaxial, secado, sinterización y evaluación del ataque por escoria de los refractarios obtenidos. Se encontró que una mezcla con un factor de limpieza de 43,22% siendo óptimo para ser utilizado en nuevos crisoles reciclados y así poder disminuir parte de la contaminación generada por los laboratorios.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita, Doctor en Ciencias y Tecnología de Materiales

## Abstract

**Title:** Preliminary study of the recyclability of the refractory clay crucibles discarded in the laboratories of the school of metallurgical engineering and science of materials\*

**Authors:** Lizeth Katherine Babativa Barajas, María Paula Villafrade Rueda\*\*

**Keywords:** Chamota, refractory clay, discarded crucibles, refractory, oxides, thermal stability, resistance to chemical attack.

### Description:

As of today, the Pyrometallurgy Laboratory of the School of Metallurgical Engineering and Materials Science of the Industrial University of Santander regularly carries out tests for the determination of gold in various minerals. These tests, known as fire tests, are carried out in refractory clay crucibles, which are for single use only. This generates a significant amount of waste from discarded crucibles, approximately 60 kg per year, in said laboratory. The need therefore arises to investigate the reuse of this type of waste. In this sense, the present work seeks to evaluate an alternative of reuse of these, through the collection, crushing, grinding and sieving of the same, until obtaining a size of less than 150 micrometers. Following this, a cleaning of the chamotte obtained by separation was carried out in a Knelson type gravimetric concentrator. Mixtures of different composition of kaolin and chamotte were evaluated by means of drop test, uniaxial pressing, drying, sintering and evaluation of the slag attack of the obtained refractories. It was found that a mixture with a cleaning factor of 43.22% being optimal to be used in new recycled crucibles and thus be able to reduce part of the contamination generated by the laboratories.

---

\* Bachelor Thesis

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita, Doctor en Ciencias y Tecnología de Materiales

## Introducción

Actualmente, la problemática ambiental global es clave en el avance del campo de los materiales, debido a que este es el fundamento para empezar a crear nuevas alternativas de uso para los desechos y tomar conciencia de su impacto ambiental. En un intento por cumplir con estos fines, se buscó una temática, acerca de procesos de reciclaje o aprovechamiento de materiales desechados que se pudieran implementar dentro de los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. En vista de la demanda e importancia de los crisoles de arcilla refractaria que se usan en los laboratorios de la Planta de Aceros de la referida Escuela y a la disposición final que se le dan, posterior a su uso, siendo desechados junto con residuos comunes; por esta razón se seleccionará este problema para llevar a cabo la presente propuesta de trabajo de grado.

Al día de hoy, en el laboratorio de pirometalurgia de la Universidad Industrial de Santander llevan a cabo con regularidad pruebas para determinación de oro en diversos minerales. Estos ensayos, conocidos como ensayos al fuego (Orson & Waldermar, 1940), se realizan en crisoles de arcilla refractaria, los cuales son de un solo uso. Esto genera una importante cantidad de residuos de crisoles desechados, aproximadamente 60 kg anuales (Carrillo, 2019), los cuales debieran gestionarse como residuos especiales, a través del sistema integrado de gestión (SIG) de la UIS. Ante este problema, surge la necesidad de investigar sobre la reutilización o posible reciclaje de este tipo de material, dentro de la propia Universidad. Es por esto que, el presente trabajo busca evaluar una alternativa de reutilización de los mismos, a través de procesos de trituración, clasificación por tamaño y mezclado con arcilla virgen, para la confección de nuevos crisoles.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Estudiar el reaprovechamiento de la chamota obtenida a partir de crisoles refractarios triturados desechados en el laboratorio de metalurgia extractiva, a través de sus mezclas con materia prima virgen.

### 1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar granulométrica y fisicoquímicamente tanto la materia prima virgen (arcilla refractaria) como la chamota obtenida a partir de los crisoles desechados.
- Diseñar las mezclas de chamota de crisoles refractarios y arcilla refractaria virgen, teniendo en cuenta el conformado de las mezclas y su resistencia ante el ensayo de caída.
- Estudiar el comportamiento de los materiales obtenidos a través de pruebas de contacto de los materiales con escoria de ensayo al fuego fundida.

## 2. Marco Referencial

### 2.1 Materiales refractarios. Generalidades

Los refractarios son materiales capaces de resistir elevadas temperaturas sin fundir o descomponerse, es decir, presentan una elevada estabilidad térmica, por lo que son muy utilizados para la fabricación de recubrimientos de hornos que trabajan a elevadas temperaturas, superando con facilidad los 1100°C. Además, soportan operaciones severas como tensiones mecánicas, choques térmicos, resistencia al ataque químicos, entre otros (Frederick, 1972) (Roman, y otros, 2011).

La elección de determinados minerales para la fabricación de refractarios está determinada por índices técnicos y económicos, así como también por su abundancia en la corteza terrestre. Los minerales que tienen más interés práctico para esto son los que contienen óxidos, tales como, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y sus compuestos. Además de estos, también existe un uso extensivo de carbono, nitrógeno, óxidos de fósforo y algunos de sus compuestos (Roman, y otros, 2011).

Los refractarios se dividen en cuatro grupos: ácidos, básicos, neutros y especiales en función de su modo de reacción a la química con el sistema metalúrgico que lo rodea (Horckmans, Nielsen, Dierckx, & Ducastel, 2019).

## 2.2 Materias primas para manufactura de refractarios

Las principales materias primas para refractarios son óxidos de origen mineral, arcilla y materiales sintéticos inorgánicos, para efectos del presente trabajo, merece particular atención la arcilla de tipo refractario.

Las arcillas son materiales terrosos hidratados, los cuales pertenecen al grupo de los aluminosilicatos. Las mismas son las principales materias primas minerales para la fabricación de los refractarios, debido a que muestran propiedades de plasticidad (Andrews, Adam, & Gawu, 2013), es decir, mantienen la forma. Entre las arcillas se encuentran, la caolinita, la cual requiere de altas temperaturas para lograr su cocción, mostrando una alta contracción, resistencia y demás propiedades al refractario. En esta se emplean grandes cantidades de chamota (Thompson & Mallett, 1939). La bentonita aporta mayor plasticidad, ya que presenta agua de constitución y moléculas polares. Otro tipo de arcilla es la illita, que se conoce por pertenecer al grupo de los aluminosilicatos y es la menos plástica de las arcillas. Las materias primas también pueden obtenerse a partir de productos químicos, materiales sintéticos, estos presentan alta pureza y por lo tanto tienen un costo elevado.

Los materiales reciclados son las materias primas más importantes, entre ellos destacan el vidrio y la chamota (arcilla quemada) (ASTM E1335-08., 2017) la cual es un cerámico cristalino pulverizado, proveniente de refractarios quemados. En el caso de la fabricación de crisoles refractarios, la chamota se añade en cantidad necesaria, mezclada con arcilla fresca y otros aditivos.

### 2.3 Ensayo al fuego

Es un ensayo que consiste en separar impurezas mediante procesos de fusión y pesaje, para determinar la cantidad de metales preciosos presente de la muestra original. Este método se emplea también, ampliamente, para la determinación de metales que son relativamente fáciles de reducir, como el cobre, estaño, plomo, bismuto y antimonio. Los materiales que se someten a este ensayo se originan en una mina, o en un proceso metalúrgico, pueden recibirse en forma de lotes grandes, del cual se obtiene una muestra representativa (Orson & Waldermar, 1940).

El ensayo al fuego consiste en fundir la muestra, en crisoles de arcilla refractaria, añadiendo fundentes y reactivos, los cuales permiten la obtención de dos fases líquidas, una fase de escoria y una fase metálica, la fase metálica está constituida por plomo y los metales de interés (Orson & Waldermar, 1940); los pasos en los que se desarrolla el ensayo son las siguientes:

- Pesaje de la muestra de material aurífero.
- Adición de aditivos y mezclado con la muestra, los aditivos suelen ser litargirio (PbO), bórax, carbonato de sodio y agentes reductores como el almidón.
- Fusión, hasta obtener la fase líquida y metálica.
- Separación de la escoria del plomo líquido, el cual contiene a los metales de interés.
- La copelación prosigue calentando el plomo obtenido, en un horno a 920°C por 45 min, con el fin de eliminar el plomo.
- Obtención del botón del metal precioso de interés.

### 3. Metodología Experimental

#### 3.1 Recolección y tratamiento de crisoles desechados.

Se recolectaron aproximadamente 26,5kg, es decir, 60 crisoles refractarios, en los laboratorios de planta de aceros de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales. El material recolectado, mostrado en la figura 1, fue llevado a una trituradora de mandíbulas y triturado hasta un tamaño aproximado de 1cm y, posteriormente, a un molino de bolas durante 1 hora, para conseguir un tamaño de partícula deseado, vale decir, 100% menor a 150 micrómetros, seguidamente, el lote de material se muestrea empleando un cuarteador tipo rifle hasta obtener 400 g de muestra. Se utilizó un procedimiento de clasificación gravimétrica para separar el material de interés (chamota) de los contaminantes presentes en los crisoles desechados.

*Figura 1.* Crisoles desechados.



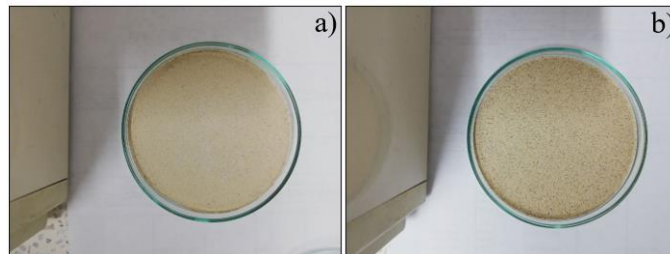
### 3.2 Limpieza de la chamota mediante concentración gravimétrica.

Un aspecto para considerar es que la chamota obtenida de los crisoles usados contiene restos de escoria fundida, como se aprecia en la figura 1. Esta escoria es de naturaleza química compleja, y corresponde a todos los componentes oxidados o no reducidos que se producen en el ensayo al fuego. Considerando las posibles diferencias de densidad entre los componentes de la chamota, es decir, el refractario limpio y los restos de vidrio denso que conforman la escoria, se planteó una limpieza previa de la chamota utilizando un equipo de concentración gravimétrica. A estos efectos, se añadieron porciones de 200 gramos de chamota en un concentrador gravimétrico tipo Knelson. Este tipo de concentrador funciona bajo el principio de efectuar la separación gravitacional de la carga en un campo centrífugo con inyección de agua en contracorriente (Söderlund & Johansson, 2010), de esta forma se logró la separación del producto limpio y el residuo.

Las condiciones de separación fueron las siguientes: presión de 45 psi y con un tiempo entre 5 y 10 minutos.

En la figura 2, se muestran las diferencias entre el producto limpio obtenido y el residuo más rico en escoria.

*Figura 2.* a) Producto limpio. b) Residuo



El estudio de limpieza se realizó con el software de análisis de imágenes DIGIMIZER ® versión 5.4.4. Luego de obtener las imágenes, se realizó la calibración de la foto (inclusión de escala), luego, se midió el área de interés, se tomó una medida de referencia de la partícula oscura con mayor área y, posteriormente, se realizó la binarización de la imagen, la cual tiene por objeto seleccionar todas las partículas de color oscuro, con el fin de medir el área ocupada por estas.

Según la ley de la estereología, mostrada en la ecuación 1, se calcula el % volumétrico de las partículas oscuras y blancas de la muestra.

$$\% \text{Área de partículas oscuras} \cong \% \text{Volumen de partículas oscuras} =$$

$$\frac{\text{Área partículas oscuras}}{\text{Área total}} * 100 \quad (1)$$

Entonces, el % en peso de cada una de las fases de la muestra se calcula de acuerdo con las ecuaciones 2 y 3.

$$\%Wt \text{ Negros} = \frac{\%Volumen \text{ Negros} * \rho \text{ Negros}}{(\%Volumen \text{ Negros} * \rho \text{ Negros}) + (\%Volumen \text{ Blancos} * \rho \text{ Blancos})} * 100 \quad (2)$$

$$\%Wt \text{ Blancos} = \frac{\%Volumen \text{ Blancos} * \rho \text{ Blancos}}{(\%Volumen \text{ Negros} * \rho \text{ Negros}) + (\%Volumen \text{ Blancos} * \rho \text{ Blancos})} * 100 \quad (3)$$

En donde,  $\rho$  se refiere a la densidad de cada fase, tal y como se obtiene mediante la técnica de picnometría. Los ejemplos de cálculos relacionados con este procedimiento se muestran en el anexo A.

Con esta información se procedió a determinar el balance de masas de la operación de limpiezas en el concentrador Knelson, cuyos resultados se muestran en la sección 5.4. A partir de dicho balance de masa, se determinó un factor de limpieza de acuerdo con la siguiente ecuación 4:

$$\text{Factor de limpieza (\%)} = \frac{\% \text{Negro Alimento} - \% \text{Negro Producto limpio}}{\% \text{Negro Alimento}} * 100 \quad (4)$$

En donde % negro alimento se refiere al contenido de partículas de escoria en la corriente de chamota sucia que entra al concentrador Knelson y % negro producto limpio se refiere al contenido

de partículas de escoria en la chamota limpia que sale del concentrador. Los datos registrados se muestran en el anexo B.

### 3.3 Picnometría de la chamota, el producto limpio y la escoria.

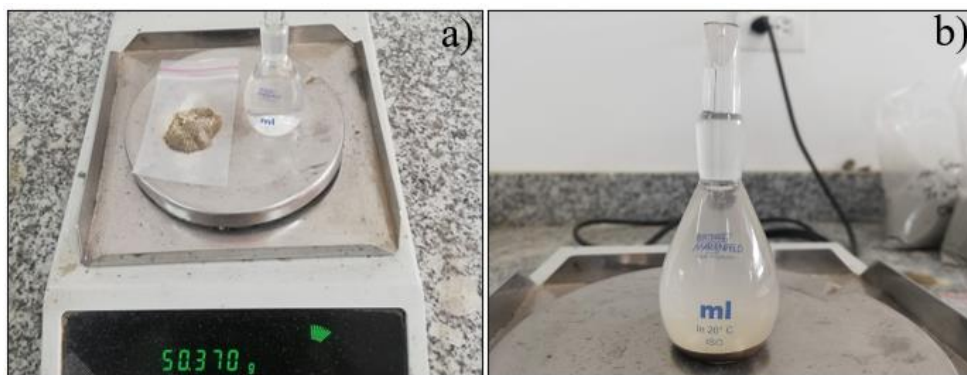
Según la determinación de la densidad aparente de un mineral (Garcés, 2018), primero se pasaron las muestras por un tamiz de malla 50, se tomaron tres muestras representativas del crisol limpio, la chamota y la escoria ácida de 2 gramos (Masa). Seguidamente, se pesó la muestra y el picnómetro lleno de agua sin mezclar (Masa 1), como se muestra en la figura 3. Después se pesó el picnómetro con la muestra ya dentro (Masa 2). Para ello se emplean las ecuaciones 5 y 6.

$$\text{Volumen} = \text{Masa 1} - \text{Masa 2} \quad (5)$$

$$D = \frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}} \quad (6)$$

Los ejemplos de cálculo para este procedimiento se muestran en el anexo B.

*Figura 3.* a) Peso inicial de cada muestra y picnómetro. b) Peso de picnómetro con agua y muestra añadida.



### 3.4 Ensayo de caída.

Se confeccionaron siete mezclas de chamota limpia, caolín y agua, tal y como se muestra en la tabla 1.

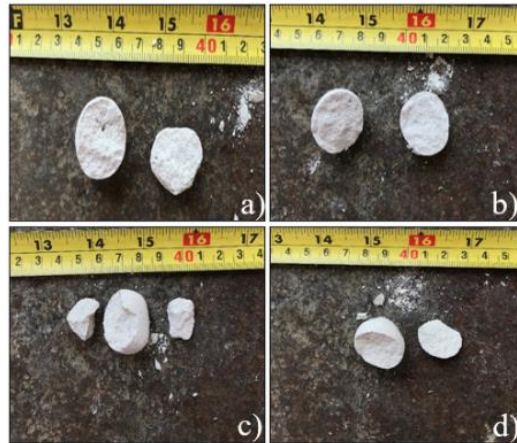
Tabla 1.

*Porcentajes en peso de las mezclas de chamota y caolín sometidas al ensayo de caídas.*

Mezcla	% en peso
0	100% caolín 0% chamota
1	80% caolín 20% chamota
2	60% caolín 40% chamota
3	50% caolín 50% chamota
4	40% caolín 60% chamota
5	20% caolín 80% chamota
6	10% caolín 90% chamota

Con dichas mezclas, se moldearon a mano varios pellets de diámetros de 20 mm, para llevar a cabo el ensayo de caída y seleccionar las cuatro mezclas que muestren la mayor resistencia, para continuar el presente estudio. Los pellets moldeados a mano se dejaron secar durante 72 horas, a temperatura ambiente, y se pudo apreciar el cambio de color de los pellets y su dureza durante la manipulación. Posteriormente, se realizó el ensayo de caída según la referencia (Gul, Sirkeci, Boylu, Guldan, & Burat, 2014), dejando caer los pellets desde una altura de 46 cm, contra una lámina de acero maciza, colocada perpendicularmente a la trayectoria de caída de los pellets. Se registra el número de caídas antes de que se fracturen los pellets, como se muestra en la figura 4.

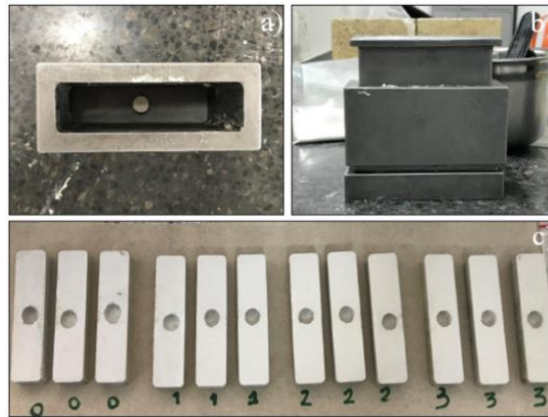
Figura 4. a) Mezcla 0. b) Mezcla 1. c) Mezcla 2. d) Mezcla 3. Pellets de caolín y chamota después del ensayo de caída.



### 3.5 Conformado de las probetas con las mezclas más resistentes en el ensayo de caída.

Se seleccionaron las mezclas 0, 1, 2 y 3, debido a que soportaron mayores caídas sin romperse, para hacer el conformado mediante prensado uniaxial y, posteriormente, llevar a cabo el ensayo de ataque por escoria. Las probetas para prensado uniaxial se obtuvieron mezclando chamota recuperada con arcilla caolinítica virgen, hasta lograr baches de 60 g cada uno y se conformaron según la referencia (Córdoba Tuta, 2019). Para esto se utilizó un molde con un macho para obtener un orificio en el centro, de aproximadamente 10 mm de diámetro y 10 mm de profundidad. Para ello, se utilizó el prensado uniaxial con el fin de formar especímenes rectangulares compactos de 25,4 mm de ancho x 12,7 mm de alto x 114 mm de largo, según la norma ASTM C 674-13 (ASTM C 674-13, 2018). El aspecto de las probetas y los moldes utilizados para las mismas se muestra en la figura 5. Es importante mencionar que este tipo de presión se aplica a piezas delgadas de un solo nivel. La presión aplicada por el émbolo rígido fue de 6500 psi. Esta etapa se realizó en el equipo CARVER disponible en el laboratorio de materiales cerámicos y refractarios de la Escuela.

Figura 5. a) y b). Molde o matriz utilizado para el conformado de los ladrillos. c) Ladrillos con las después del prensado.



### 3.6 Secado y sinterización de las probetas.

Para realizar el secado y sinterización de las probetas se siguió la referencia (Córdoba Tuta, 2019). Como se aprecia en la figura 6, se expusieron las muestras conformadas al ambiente durante 16 horas. Luego se introdujeron en la estufa a 85° C durante 12 horas. Se dejaron a temperatura ambiente otras 72 horas para su posterior sinterización. Por último, se registraron las dimensiones y el peso de las probetas secas y se hizo el registro fotográfico. El tratamiento de sinterización se llevó a cabo siguiendo las rampas establecidas en la figura 7. Se inició el proceso desde temperatura ambiente (25°C), calentándose durante 3 horas hasta llegar a 575°C, sosteniendo dicha temperatura durante media hora. El segundo calentamiento fue de 1 hora hasta llegar a los 900°C, en donde se sostuvo durante 3 horas. Posteriormente, se apagó el horno, dejando enfriar las piezas dentro del mismo, continuamente, durante 14 hora hasta llegar nuevamente hasta temperatura ambiente. Se hizo registro fotográfico a las probetas obtenidas, como se muestra en la figura 6.c.

Figura 6. a) Ladrillos en la estufa a  $T=85^{\circ}\text{C}$  para el secado y b) en el horno para la sinterización. c) Ladrillos sinterizados.

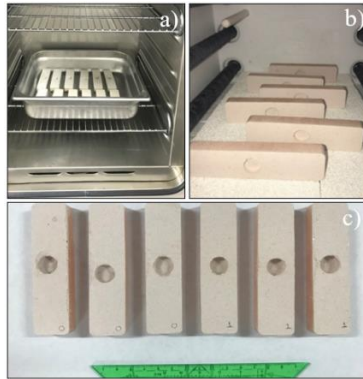
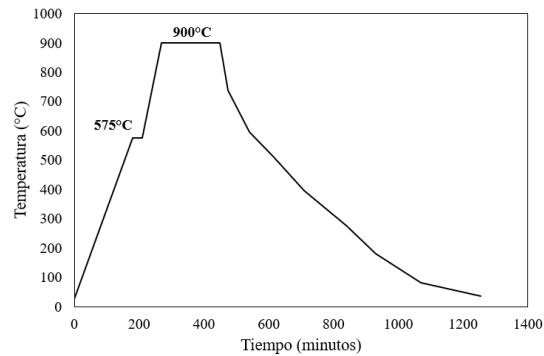


Figura 7. Tratamiento térmico de sinterización empleada en este trabajo, expresada en escala real tiempo-temperatura.



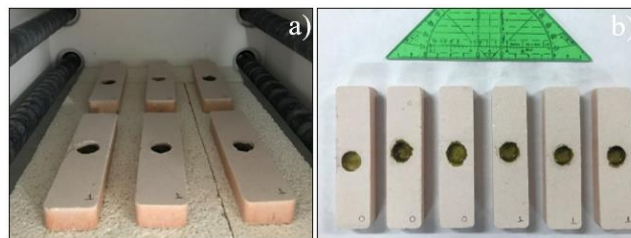
### 3.7 Determinación de la resistencia al ataque por escoria.

Se realizó el ataque por escoria a las probetas ya mencionadas según la norma NTC 1416 (ICONTEC, 1978), la escoria utilizada es la misma escoria proveniente del ensayo al fuego, la cual se recolectó en el laboratorio de Pirometalurgia y se pulverizó en un mortero, hasta alcanzar 100 % pasante malla 50. Se añadió una cantidad de 0,3 gramos de esta escoria pulverizada al agujero de cada probeta, como se muestra en la figura 8. Las probetas fueron calentadas en el horno durante

1 hora a 1000°C, hasta fundir la escoria, dejando el enfriamiento de estas dentro del propio horno. Se pesaron los ladrillos antes y después del ataque y se midieron para analizar posibles cambios durante el ataque. Los valores registrados se muestran en el anexo C, D, E y F.

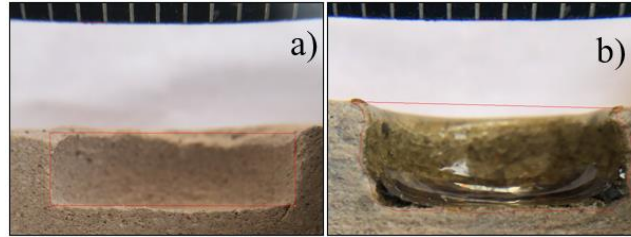
Después de realizado el ataque por escoria se realizó un corte por la mitad de cada probeta, empleando un disco abrasivo de diamante de la Escuela de Geología, para analizar los mecanismos de reacción entre los refractarios y las escorias, a través de la toma de fotografías de estas y la determinación del porcentaje de área atacada, empleando análisis de imágenes.

*Figura 8.* Ladrillos en el horno a) antes del ataque por escoria y b) después del ataque por escoria.



El porcentaje de área atacada se midió con el software de análisis de imágenes DIGIMIZER® versión 5.4.4. Se analizaron dos ladrillos sin ataque para tomar como referencia el área inicial promedio. Posteriormente, se analizaron los ladrillos atacados, para determinar la extensión del área afectada por la presencia de escoria. Esto se analizó mediante el siguiente procedimiento: inicialmente, se estudió el ladrillo sin ataque (figura 9.a) y se hizo la calibración de la foto. Luego, se halló el área del rectángulo de la cavidad de la probeta y se tomó como referencia para, posteriormente, comparar esta área con la del ladrillo atacado como se aprecia en los polígonos rojos resaltados sobre las figuras 9.a y 9.b. Finalmente, las muestras atacadas se calibraron empleando la reglilla superior de la imagen y se halla el área atacada por la escoria sobre el refractario (figura 9.b).

Figura 9. a) Ladrillo sin ataque. b) Ladrillo atacado.



Determinadas ambas áreas, se procede a calcular el porcentaje de daño promedio, utilizando la ecuación 7:

$$\% \text{ Área de daño} = \left( \frac{\text{Área de daño} - \text{Área inicial}}{\text{Área inicial}} \right) * 100 \quad (7)$$

Donde

Área de daño: zona atacada en el crisol refractario.

Área inicial: zona del crisol sin ataque.

La totalidad de los datos recabados para este análisis se compendian en el anexo G.

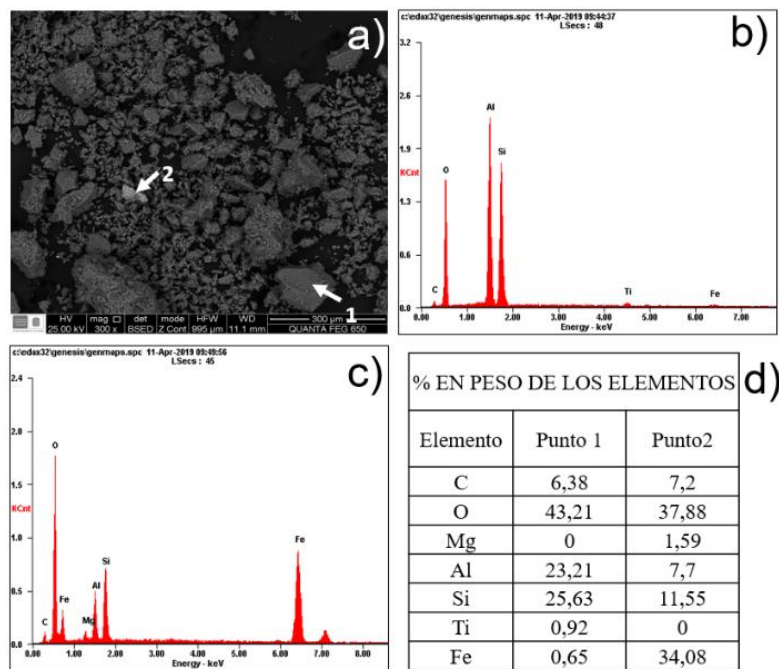
## 4. Resultados y Discusión

### 4.1 Análisis de SEM EDS chamota de crisoles usados y de crisol limpio triturado

A fin de establecer comparaciones, se produjo una pequeña muestra de chamota limpia, triturando un trozo de crisol nuevo de arcilla refractaria para ensayo al fuego. En la figura 10.a, se muestra, en modo de electrones retro dispersados, esta chamota limpia. Este modo de observación, que

brinda una imagen química de la muestra, indica que la misma es bastante homogénea, a excepción de pocos granos, marcados como 1 y 2, los cuales brillan, indicando la presencia de elementos pesados (American Society for Metals, 1973). El análisis químico cuantitativo obtenido a través de EDS de esta muestra limpia de los crisoles desechados indica que, mayoritariamente, hay existencia de Al y Si en altos porcentajes en peso por la composición del material refractario de los crisoles. Se trataría entonces de aluminosilicatos, lo cual es de esperar, ya que las arcillas refractarias están constituidas por esta clase de compuestos (Andrews, Adam, & Gawu, 2013). Se muestra también la presencia de Fe en los puntos 1 y 2, más en el punto 2, indicando allí la presencia de aluminosilicatos de hierro, los cuales también pueden encontrarse en las arcillas (Romero-Guerrero, Moreno-Tovar, Arenas-Flores, Marmolejo Santillán, & Pérez-Moreno, 2018).

*Figura 10.* Imagen SEM de una muestra limpia obtenida de la trituración de crisoles desechados. (a) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flechas los puntos en los cuales se llevaron a cabo microanálisis químico por EDS. (b) Espectro EDS correspondiente al punto 1. (c) Espectro EDS correspondiente al punto 2. (d) Cuantificación de los espectros EDS mostrados.



Por su parte, el análisis cuantitativo obtenido a través de EDS de una muestra de chamota obtenida de la trituración de crisoles desechados, contaminados con escoria proveniente del ensayo al fuego, se muestra en la figura 11 y 12. En la figura 11, se identificó la presencia en la chamota de partículas con gran cantidad de Pb, por ejemplo, en el punto 1 de la (figura 11.a). Esto sucede porque, durante el ensayo al fuego llevado a cabo en estos crisoles, se produce una fusión de la muestra usando reactivos y fundentes, para de esta forma obtener una escoria, que está constituida por silicatos complejos y una fase metálica que está constituida por Pb, este a su vez reúne metales de interés como son Au y Ag. (Orson & Waldemar, 1940)

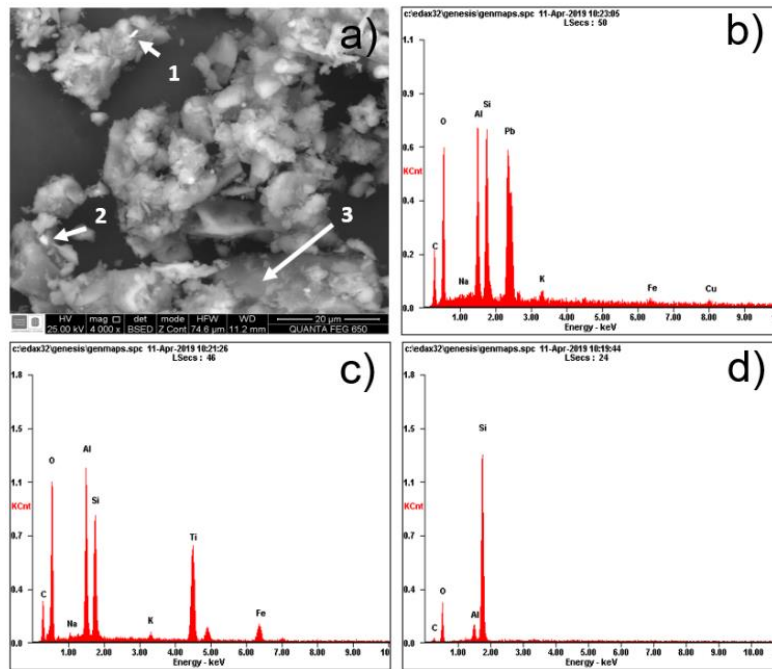
Hay presencia en este EDS de Al y Si porque la arcilla quemada o chamota en gran parte está constituida por sílice y alúmina. Adicionalmente a esto en el ensayo al fuego también se forman los silicatos complejos en la escoria. La cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 11 se muestra en la tabla 2.

Tabla 2.

*Cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 11.*

% EN PESO DE LOS ELEMENTOS			
Elemento	Punto 1	Punto2	Punto 3
C	13,61	16,84	9,58
O	24,93	41,12	33,41
Na	0,48	0,68	0,00
Al	9,59	13,29	4,52
Si	9,71	11,08	52,48
K	0,80	0,52	0,00
Ti	0,00	12,54	0,00
Fe	0,73	3,95	0,00
Cu	0,97	0,00	0,00
Pb	39,17	0,00	0,00

Figura 11. Imagen SEM de una muestra de chamota obtenida de la trituración de crisoles desechados. (a) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flechas los puntos en los cuales se llevaron a cabo microanálisis químico por EDS. (b) Espectro EDS correspondiente al punto 1. (c) Espectro EDS correspondiente al punto 2. (d) Espectro EDS correspondiente al punto 3.



En otra de las muestras, analizada en la figura 12, el análisis cuantitativo obtenido a través de EDS de una muestra de chamota obtenida de la trituración de crisoles desechados indicó la presencia de Pb y Sn, en mayor proporción que los demás elementos. En la figura 12.a, se observan fragmentos de aspecto vítreo con bordes lisos, compatibles con posibles partículas de escoria. En ellos, se aprecia una zona blanca, de alto brillo en modo de electrones retro dispersados, la cual indica según el EDS alto contenido en Pb. Como ya se había mencionado antes, esto sucede por el ensayo al fuego realizado en dichos crisoles. En la figura 12.c, se puede observar una partícula pequeña, rica en Sn, incrustada dentro de una partícula de escoria, presente junto con el refractario

del crisol desechado original. La cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 12 se muestra en la tabla 3.

*Figura 12.* Imagen SEM de una muestra de chamota obtenida de la trituración de crisoles desechados. (a) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flecha el punto en el cual se llevó a cabo microanálisis químico por EDS. (b) Espectro EDS correspondiente al punto 1. (c) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flecha el punto en el cual se llevó a cabo microanálisis químico por EDS. (d) Espectro EDS correspondiente al punto 2.

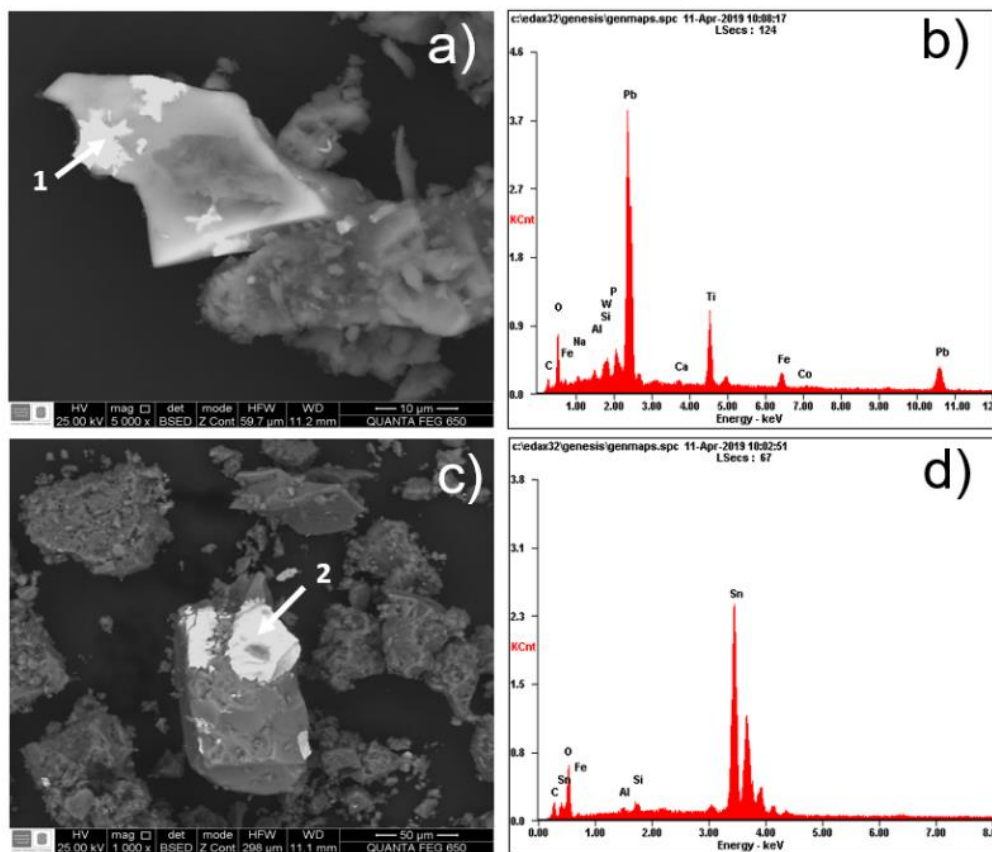


Tabla 3.

*Cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 12.*

% EN PESO DE LOS ELEMENTOS		
Elemento	Punto 1	Punto2
C	4,40	4,19
O	17,28	22,13
Na	1,12	0,00
Al	0,97	1,24
Si	0,93	1,46
W	4,71	0,00
P	2,17	0,00
Ca	0,63	0,00
Ti	10,34	0,00
Fe	3,57	6,22
Sn	0,00	64,75
Co	0,14	0,00
Pb	53,75	0,00

#### **4.2 Análisis de alimento, residuo y producto limpio mediante análisis de imágenes y balance de masa del proceso de limpieza en el concentrador Knelson.**

Las densidades halladas por picnometría son relevantes, ya que permiten traducir los análisis estereológicos de porcentajes de área a sus equivalentes en porcentajes de masa, los cuales son los que permiten, en última instancia, obtener el balance de masas de la operación de limpieza de la chamota. Como se observa en la tabla 4.

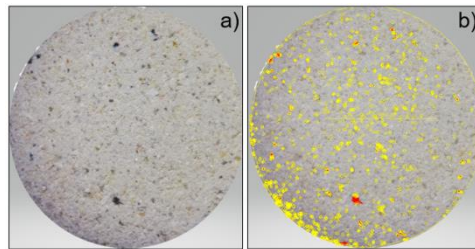
Tabla 4.

*Resultados de picnometría.*

Muestra	Densidad (g/ml)	Desviación estándar
Crisol limpio	2,8	0,06
Chamota	2,6	0,03
Escoria	2,9	0,07

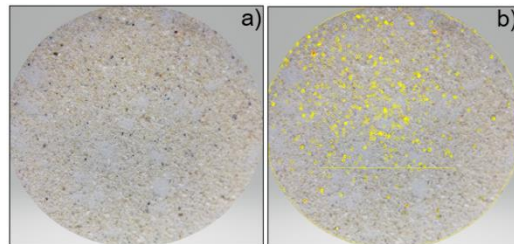
Se hizo un análisis de área mediante software, como se indicó en la sección 4.2, al alimento que ingresó al concentrador Knelson, al residuo y al producto limpio obtenido. Se reconocieron partículas oscuras, las cuales hacen parte de la escoria y blancas, las cuales interesa recuperar para reutilizar el material de los crisoles. Como se muestra en la figura 13, antes de ser pasado por la concentradora Knelson; al momento de ser analizado se observó un promedio de 0,91 % en peso de partículas oscuras de escoria en la chamota.

*Figura 13.* Análisis de área mediante software de análisis de imágenes del alimento antes de la separación en el concentrador Knelson. a) Sin análisis. b) Con análisis.



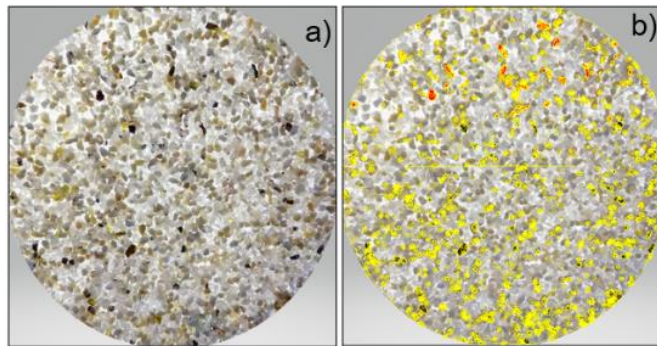
Luego de pasar el alimento por la concentradora Knelson, se observó una reducción de partículas oscuras en la figura 14, con un promedio de 0,52% en peso en el producto limpio.

*Figura 14.* Análisis de área mediante software de análisis de imágenes del producto limpio después de la separación en el concentrador Knelson. a) Sin análisis. b) Con análisis.



Luego de pasar el alimento por el concentrador Knelson, se observó un incremento de partículas oscuras en la figura 15, con un promedio de 2,14% en peso de partículas oscuras, las cuales son las partículas más densas presentes en el sistema de la tabla 5.

*Figura 15.* Análisis de área mediante software de análisis de imágenes del residuo después de la separación en el concentrador Knelson. a) Sin análisis. b) Con análisis.



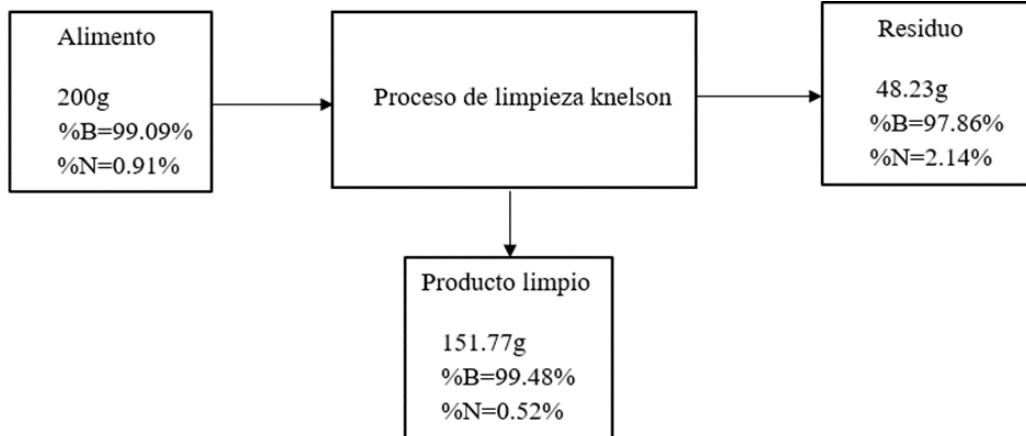
Con los datos obtenidos y mostrados en la tabla 5 fue posible la construcción del balance de masa, el cual se resume en la figura 16. La cual, a su vez, permite determinar el factor de limpieza.

Tabla 5.

*Contenido relativo de partículas negras y blancas en las diferentes corrientes de entrada y salida al concentrador Knelson.*

Muestra	% en peso de partículas negras de escoria	% en peso de partículas blancas de chamota limpia
Alimento	0,91%	99,09%
Producto limpio	0,52%	99,48%
Residuo	2,14%	97,86%

Figura 16. Balance de masa del proceso de limpieza en el concentrador Knelson.



Según como se esperaba hubo una buena separación, ya que el promedio de partículas pesadas fue de 2,14% en peso con un factor de limpieza de 43,22%. Con una desviación estándar de 18,73%.

El factor de limpieza alcanzado con el concentrador Knelson, resultó ser bajo, debido a la relativa variabilidad de tamaños de partícula en la muestra y la parecida densidad entre la escoria y la densidad de la chamota. No obstante, es posible que intentar aumentarlo haría que se perdiera más material blanco en la fracción pesada y esto es inadecuado para el reciclaje.

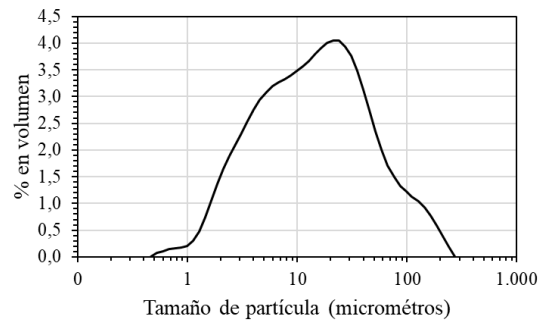
#### **4.3 Caracterización granulométrica de las materias primas utilizadas para la confección de mezclas refractarias.**

La granulometría y el tamaño de partícula de la mezcla afectan las proporciones en los diseños de mezclas, lo cual impacta la resistencia, porosidad, entre otras propiedades (Carniglia & Barna, 1993). Por dichas razones se hace indispensable analizar los tamaños de partícula de las materias primas como caolín y chamota.

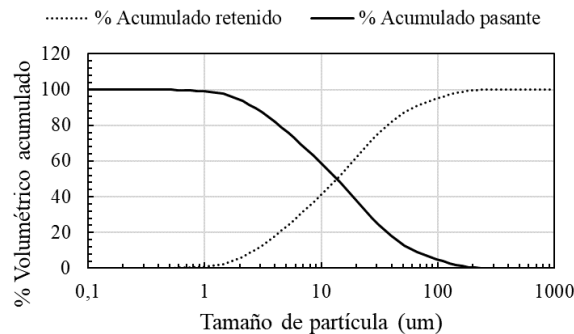
### *Análisis granulométrico del caolín:*

A continuación, se obtuvo para el caolín un menor rango de tamaño de partícula como se muestra en la figura 17, con un menor porcentaje en volumen, es decir, este mineral es menos denso que la chamota, pues en la figura 19, se observa el mayor porcentaje en volumen de las partículas y también un mayor rango de tamaño de partícula. Este ensayo se hace con el fin de determinar las proporciones de los diferentes tamaños de partículas existentes. Se puede observar en la figura 18, que el porcentaje en masa de todas las partículas de mayor tamaño que la abertura de un tamiz, aumenta uniformemente y el porcentaje en masa de todas las partículas de menor tamaño que la abertura de un tamiz, disminuye uniformemente.

*Figura 17.* Histograma de % en volumen vs tamaño de partícula para el caolín.



*Figura 18.* Gráfica de % acumulado retenido y pasante vs tamaño de partícula para el caolín.



*Análisis de la chamota obtenida de la trituración de crisoles desechados limpiados en el concentrador Knelson:* Para el caolín se tiene un D50 de 15 micrómetros, es decir que el 50% de las partículas del caolín es de ese tamaño. Se puede observar en la figura 20 que el porcentaje acumulado pasante disminuye cuando el tamaño de partícula es 10 micrómetros y que el porcentaje acumulado retenido aumenta cuando dicho tamaño es 10 micrómetros. Para este caso de la chamota, se observa un menor rango de uniformidad en cuanto al tamaño de partícula. La chamota presenta un 50% de las partículas de 100 micrómetros. Entonces la chamota tiene un mayor tamaño de partícula que el caolín.

Figura 19. % en volumen vs tamaño de partícula para la chamota.

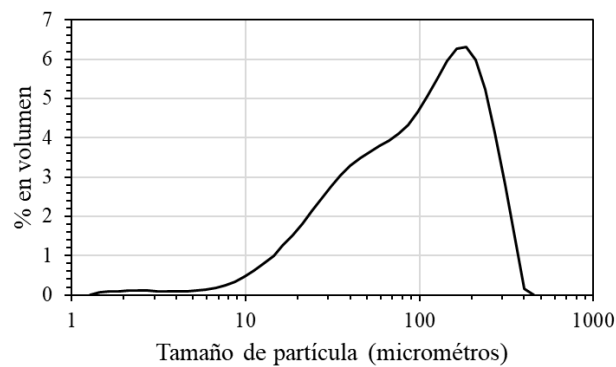
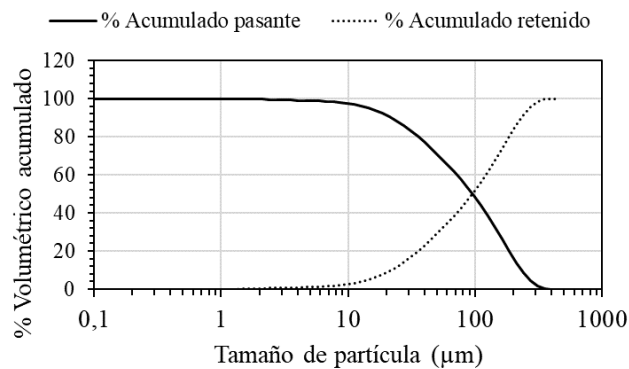


Figura 20. % en volumen vs tamaño de partícula para la chamota.

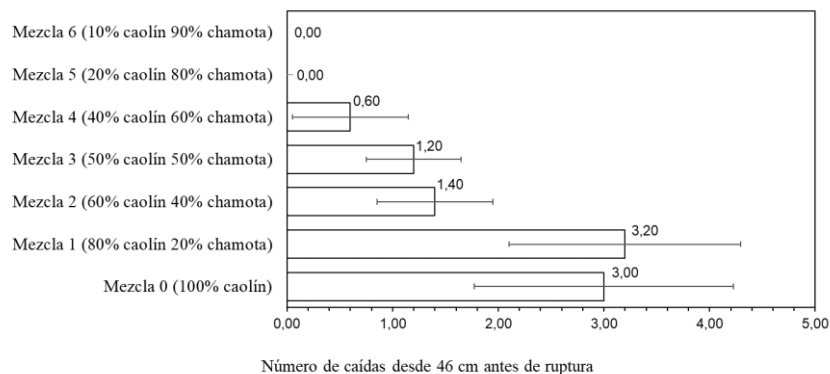


Como se puede apreciar tanto en las figuras 17, 18, 19 y 20, el caolín que se emplea como sustancia aglutinante para la chamota reciclada, al tener un menor tamaño de partícula promedio, puede acomodarse fácilmente entre los espacios vacíos que deja la chamota al compactarse, y esto ayuda a que los granos de chamota se recubran con la arcilla y la mezcla desarrolle la plasticidad adecuada para confeccionar los crisoles con material reciclado. (Carniglia & Barna, 1993)

#### 4.4 Análisis del ensayo de caída.

En este ensayo el número de caídas describe la resistencia de los pellets de chamota y caolín bajo impacto. Se estudiaron los siete tipos de mezclas iniciales para analizar cuáles se debían seleccionar para su posterior estudio de resistencia al ataque por escoria. Según la figura 21, se puede observar que las mezclas que más resistieron a la caída y fueron las seleccionadas para hacer el análisis de ataque por escoria, fueron las mezclas 100% caolín - 0% chamota, 80% caolín - 20% chamota, 60% caolín - 40% chamota y 50% caolín - 50% chamota. El caolín por ser una arcilla refractaria virgen tiene mejores propiedades, lo cual lo hace tener una mayor resistencia al impacto. A diferencia de la chamota sus propiedades mecánicas no serán las mejores.

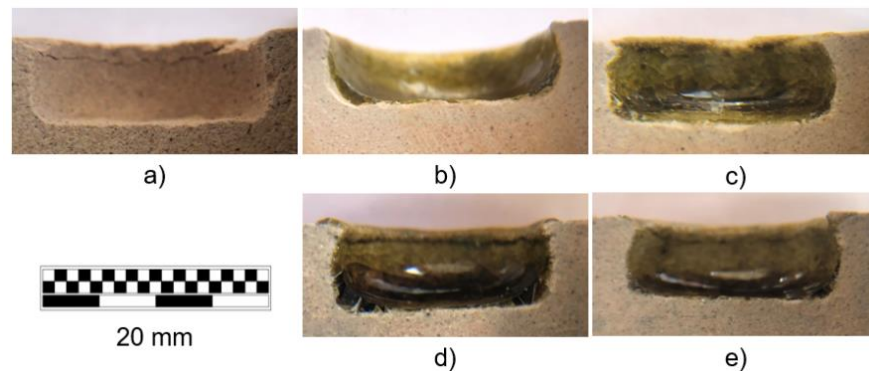
Figura 21. Porcentaje en peso de las mezclas de chamota y caolín vs número de caídas.



#### 4.5 Análisis del ataque por escoria de las probetas de chamota y caolín, mediante análisis de imágenes.

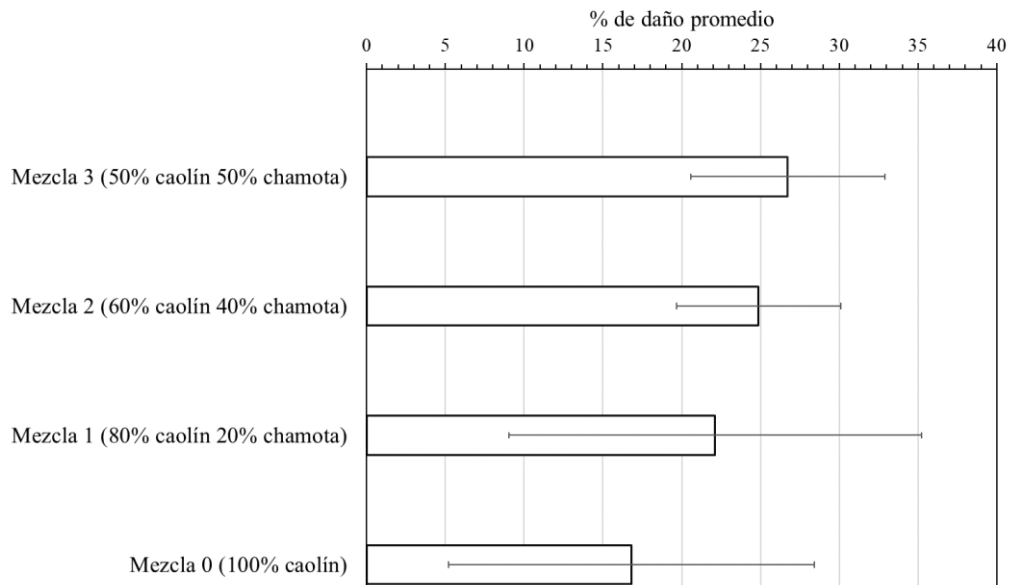
Las mezclas seleccionadas después del ensayo de caída fueron las de 100% caolín (mezcla 0) y 50% caolín 50% chamota (mezcla 3). Cada ladrillo se atacó con escoria pulverizada del ensayo al fuego. Luego, para estudiar el ataque presentado en los ladrillos, se realizó un corte transversal a cada uno, lo que permitió ver la penetración de la escoria vítrea en el refractario, como se muestra en la figura 22.

*Figura 22.* a) Probeta sin ataque. b) Mezcla 0 atacada. c) Mezcla 1 atacada. d) Mezcla 2 atacada. e) Mezcla 3 atacada.



El porcentaje de daño que causó el ataque con escoria de ensayo al fuego, en cada una de las probetas, se muestra en la figura 23.

Figura 23. Porcentaje de daño promedio después del ataque con escoria en las probetas de mezcla 0, mezcla 1, mezcla 2 y mezcla 3.



La mezcla que presentó menor daño después del ataque por escoria fue la mezcla 0, es decir 100% caolín, por ser una arcilla refractaria virgen que resiste altas temperaturas y tiene elevada refractariedad. La mezcla 3, es decir de 50% caolín y 50% chamota tuvo el mayor porcentaje de daño (27%). De esta forma, se seleccionaron las mezclas más resistentes al ataque por escoria que fueron la mezcla 0 por su menor porcentaje de daño y la mezcla 3 por su baja desviación estándar con respecto a las demás y que comparada con la mezcla 2 que tiene más caolín el daño fue muy parecido. Se aprecia entonces que, a mayor contenido de chamota en la mezcla, la mezcla pierde resistencia al ataque por la escoria del ensayo al fuego, no obstante, este ataque se mantiene por debajo del 35 %.

#### 4.6 Análisis SEM EDS del ataque por escoria de las probetas sinterizadas correspondientes a las mezclas: 0 (100% caolín) y 3 (50% chamota y 50% caolín).

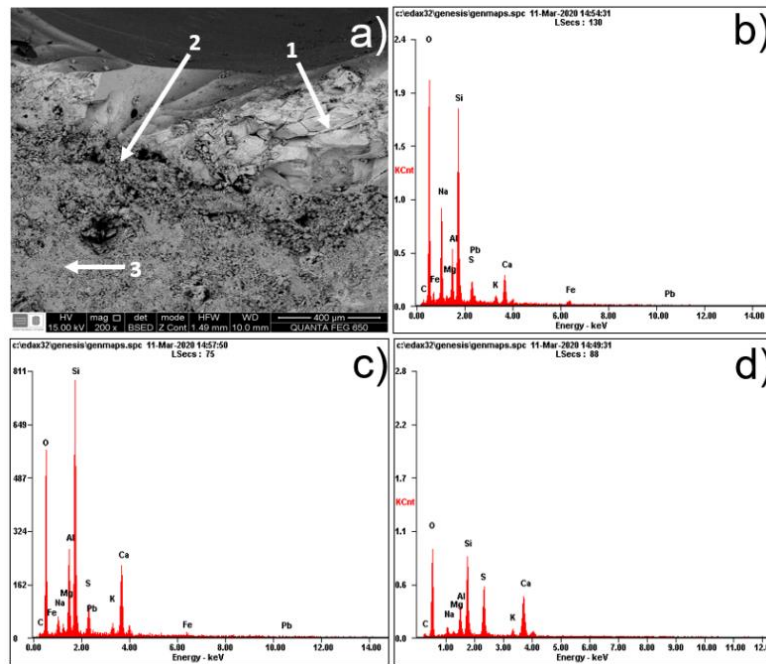
A fin de establecer comparaciones, se seleccionaron las mezclas 0 (100% caolín) y 3 (50% chamota y 50% caolín). En este caso, esto correspondería a usar crisoles de solo caolín virgen y una combinación a partes iguales de caolín con chamota reciclada, proveniente de crisoles usados. Como se muestra en la figura 24, el EDS de una muestra de 100% caolín atacado por escoria ácida se encontró en la zona de escoria (Punto 1) un 3,18% en peso de Pb sucede debido a que la escoria utilizada es del ensayo al fuego. En la zona afectada que es la interfase entre el refractario y la escoria se encontró menores cantidades de Pb 1,99%, el cual alcanzó a difundir, pero en la zona del refractario no se encuentra valores de Pb, es decir, que el Pb no alcanzó a penetrar al refractario. La cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 24 se muestra en la tabla 6.

Tabla 6.

*Cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 24.*

% EN PESO DE LOS ELEMENTOS			
Elemento	Punto 1	Punto2	Punto 3
C	1,35	1,63	1,87
O	40,62	37,58	41,25
Na	11,60	2,16	1,92
Mg	0,69	0,79	0,41
Al	5,70	8,03	5,30
Si	22,44	25,13	16,54
S	2,66	3,73	11,80
Pb	3,18	1,99	0
K	1,52	1,74	2,20
Ca	6,72	15,52	18,71
Fe	3,53	1,69	0,00

Figura 24. Imagen SEM de una muestra 100% caolín atacada por escoria ácida. (a) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flechas los puntos en los cuales se llevaron a cabo microanálisis químico por EDS. (b) Espectro EDS correspondiente al punto 1. (c) Espectro EDS correspondiente al punto 2. (d) Espectro EDS correspondiente al punto 3.



En la figura 25.a, en la zona de escoria (punto 1) se encontró Pb con un 4,34% el cual siguió penetrando hacia la zona afectada con un 4,72% (punto 2) y alcanza a difundirse al refractario con un 2,42% de Pb. Se ve la disminución del contenido de Pb. La cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 25 se muestra en la tabla 7.

Figura 25. Imagen SEM de una muestra 50% caolín y 50% chamota atacada por escoria ácida. (a) Imagen de electrones retrodispersados, señalando con flechas los puntos en los cuales se llevaron a cabo microanálisis químico por EDS. (b) Espectro EDS correspondiente al punto 1. (c) Espectro EDS correspondiente al punto 2. (d) Espectro EDS correspondiente al punto 3.

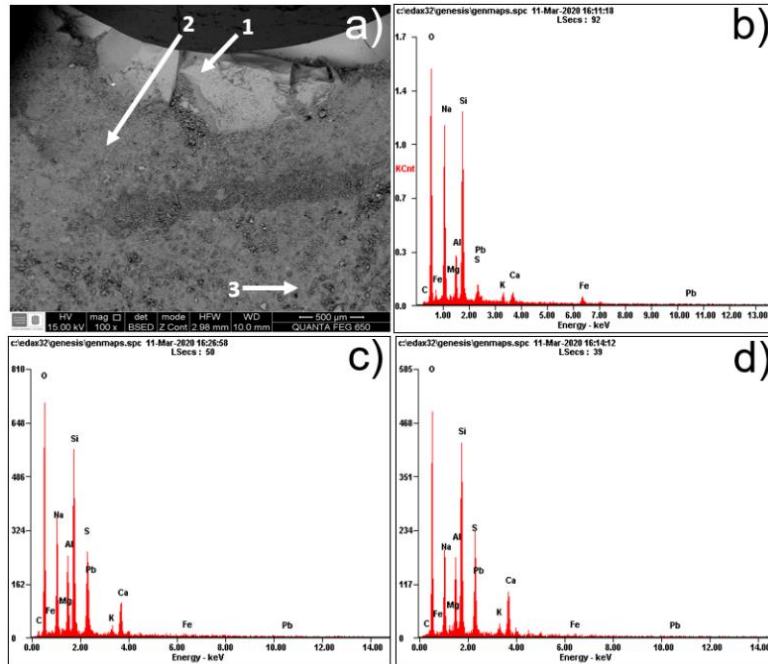


Tabla 7.

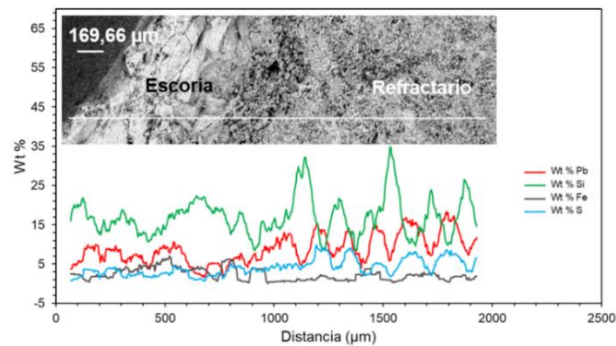
*Cuantificación de los espectros EDS mostrados en la figura 25.*

% EN PESO DE LOS ELEMENTOS			
Elemento	Punto 1	Punto2	Punto 3
C	0,91	1,87	1,39
O	34,69	37,44	37,63
Na	20,46	10,77	8,71
Mg	0,46	0,36	0,55
Al	5,41	7,16	7,64
Si	22,56	19,22	20,24
S	1,33	9,26	10,31
Pb	4,34	4,72	2,42
K	1,45	1,43	1,69
Ca	2,41	6,98	8,58
Fe	5,98	0,80	0,82

A fin de profundizar en el estudio del deterioro químico del refractario virgen (mezcla 0, 100 % caolín) y reciclado (mezcla 3, 50 % caolín, 50 % chamota), se llevó a cabo en el SEM un análisis lineal EDS, a fin de abarcar un recorrido desde la zona de escoria hasta el interior del refractario. Este tipo de análisis permite establecer migración de elementos en la intercara refractario/escoria.

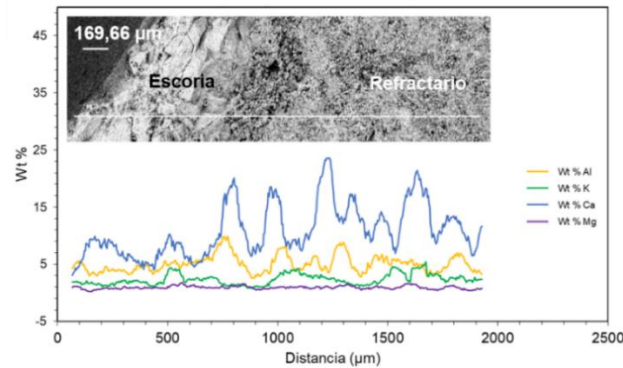
Se observa el ladrillo de 100% caolín en relación con el porcentaje en peso de cada elemento en las zonas estudiadas, escoria, zona granulosa y en el refractario. El Pb está relacionado con el S en la zona granulosa como se observa en la figura 26, ya que siguen una misma proporción en las curvas. Se observa mayor cantidad de Si en la zona del refractario y cantidad de Pb en la escoria, pero no es el mayor porcentaje en peso. En cuanto al Fe se ve mayor contenido en la zona de la escoria, pero sigue siendo un valor bajo.

Figura 26. Análisis micro químico lineal EDS para la mezcla 0. Se muestran los contenidos de Pb, Si, Fe, S en wt %.



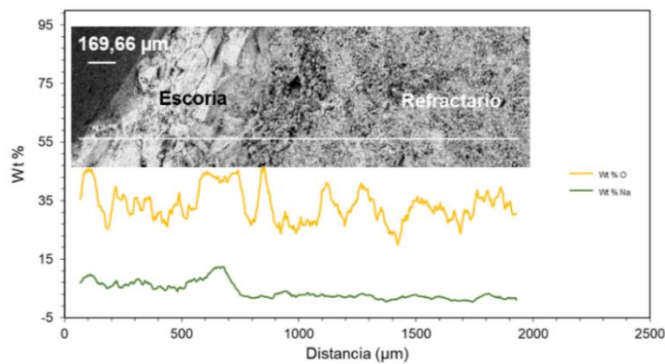
En la zona del refractario se pueden observar valores grandes de Ca. En este caso el Al está relacionado con el Ca. El Mg no tiene variación en ninguna de las zonas. Se ve mayor cantidad de K en la zona afectada (entre escoria y refractario). Como se muestra en la figura 27.

Figura 27. Análisis microquímico lineal EDS para la mezcla 0. Se muestran los contenidos de Al, K, Ca, Mg, en wt %.



En la figura 28 se observa mayor presencia de O a lo largo de las 3 zonas y un porcentaje de Na elevado en la escoria.

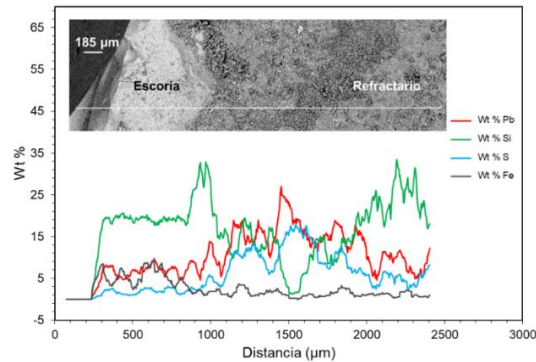
Figura 28. Análisis microquímico lineal EDS para la mezcla 0. Se muestran los contenidos de O, Na, en wt %.



En el caso del análisis lineal para la muestra 3, se observa el ladrillo de 50% caolín y 50% chamota en relación con el porcentaje en peso de cada elemento en las zonas estudiadas, escoria, zona granulosa y en el refractario. Existe un alto contenido de Si en la zona de escoria y en la del refractario, como se ve en la figura 29. Altos contenidos de Pb en la zona atacada que disminuyen

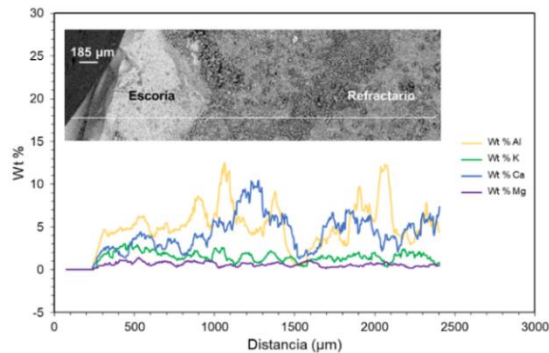
hacia la zona del refractario. Mayores concentraciones de Si en la zona granulosa. El Fe en este caso no varía, pero se observa mayor presencia de este elemento en la escoria.

*Figura 29.* Análisis micro químico lineal EDS para la mezcla 3. Se muestran los contenidos de Pb, Si, Fe, S en wt %.



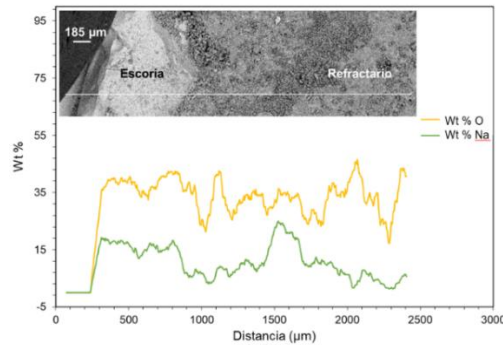
Se observan en la figura 30, altos valores de Al en la zona granulosa y en la zona del refractario. Altos valores de Ca en la zona granulosa. Poca variación del K y del Mg.

*Figura 30.* Análisis microquímico lineal EDS para la mezcla 3. Se muestran los contenidos de Al, K, Ca, Mg, en wt %.



El O es abundante en todas las zonas estudiadas. El Na está en mayor proporción en la zona granulosa. Como se observa en la figura 31.

Figura 31. Análisis microquímico lineal EDS para la mezcla 3. Se muestran los contenidos de O, Na, en wt %.



## 5. Implicaciones de estos resultados de cara al reciclaje de crisoles en el laboratorio de pirometalurgia

Este estudio de ataque por escoria se realizó ya que es uno de los temas más relevantes al momento de seleccionar un refractario para una aplicación específica, en este caso se habla de los crisoles utilizados en los laboratorios de la escuela de ingeniería metalúrgica; dichos crisoles se utilizan en su mayoría para el ensayo al fuego. Los crisoles tienen una vida útil de aproximadamente 3 usos ya que el ataque de la escoria ácida influye en su degradación (Carrillo, 2019).

La reacción escoria refractario se analizó mediante software de análisis de imágenes y con ayuda de la técnica EDS para obtener un análisis específico de la penetración de la escoria hacia el refractario.

Un aporte muy valioso por parte de la escuela de ingeniería metalúrgica al planeta sería implantar el reaprovechamiento de los crisoles desechados en los laboratorios, ya que después de

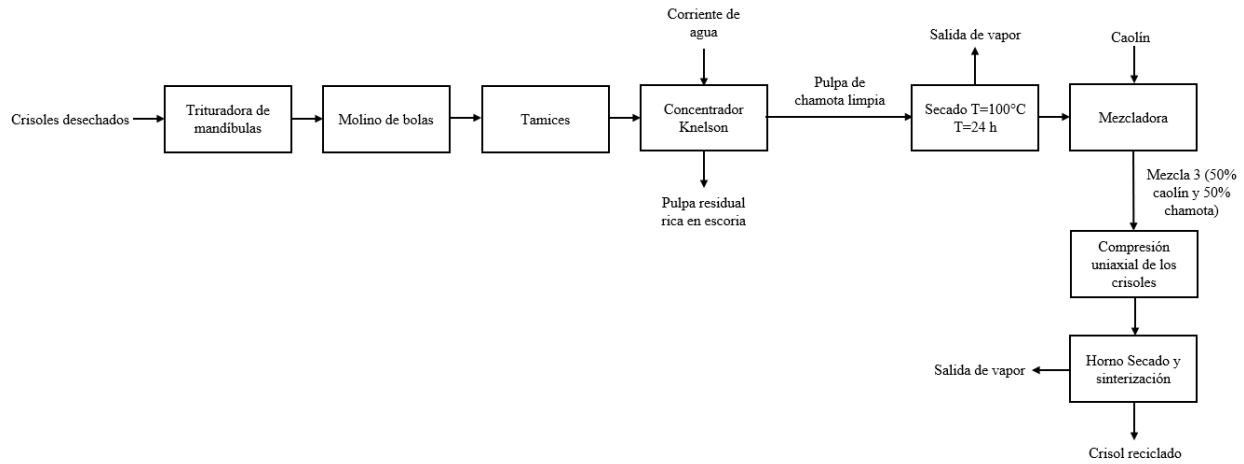
3 usos son botados generando contaminación, estos crisoles contienen cierta cantidad de plomo, el cual no es muy amigable con el medio ambiente y por ello surgió la necesidad de contribuir con el reciclaje de estos. La idea principal es la recolección y el procesamiento de estos crisoles para con ello generar una materia prima que nos sirva para crear nuevos crisoles y así ayudar tanto a la parte ambiental como a la económica de la escuela.

A continuación, se presenta un esquema del procedimiento que se emplearía para la eventual fabricación de los crisoles refractarios.

Para este análisis se utilizaron 11 crisoles, los cuales fueron previamente triturados, molidos y tamizados para su posterior separación en la concentradora Knelson. En dicho proceso se gastaron 135 litros de agua, con un consumo de 27 litros de agua por 1 kg de chamota. Para crear la probeta de la mezcla seleccionada (50% caolín y 50% chamota) se utilizaron 30 gramos de caolín y 30 gramos de chamota, como se muestra en la figura 32. Para lo anterior los equipos utilizados fueron los siguientes:

- Trituradora de mandíbula marca RETSCH modelo BB200.
- Molino de bolas marca G ELECTRIC modelo 5KM35KG104.
- Tamizador con juego de tamices marca FRITSCH.
- Concentradora Knelson marca FLSMIDTH modelo MD315051529.
- Prensadora uniaxial marca CARVER.
- Estufa marca Binder.
- Horno marca Nabertherm.

Figura 32. Diagrama de flujo del procedimiento para la fabricación de crisoles reciclados.



## 6. Conclusiones

La chamota obtenida directamente a partir de crisoles desechados contiene partículas vítreas de escoria con cierto contenido de Pb y Sn.

El uso del concentrador Knelson permitió limpiar la chamota, liberándola hasta un 43% en contenido de escoria inicial.

Mediante ensayos de caída se encontró que la proporción adecuada a sustituir el caolín virgen con chamota limpia oscila entre el 0% y 50%.

Los ensayos de resistencia al ataque por escoria con las mezclas analizadas determinaron, que a medida que se incrementa el contenido de chamota en la muestra, la resistencia de la mezcla al ataque químico disminuye, sin embargo, las desviaciones estándar arrojadas por este ensayo fueron

amplias, sin embargo, en el rango estudiado 100% y 50% de caolín, el ataque no superó el 35% de daño.

Los resultados en conjunto del presente trabajo permitieron bosquejar un diagrama de flujo del proceso para que la escuela pueda implementar un proceso de reciclaje interno de estos residuos para hacer más sustentables las actividades de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Industrial de Santander.

### Referencias Bibliográficas

ASTM C 674-13. . (2018). *Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials*.

American Society for Metals. (1973). *39 Metals Handbook Committee Metals Park, Ohio ASM ASM Handbook Committee 149. Metals handbook : vol. 8 metallography, structures and phase diagrams. Metals Park. OH: American Society for Metals.*

Andrews, A., Adam, J., & Gawu, S. K. (2013). Development of fireclay aluminosilicate refractory from lithomargic clay deposits,. *Ceramics International, Volume 39, Issue 1 ISSN 0272-8842.*, 779-783.

ASTM E1335-08. (2017). *Standard Test Methods for Determination of Gold in Bullion by Fire Assay Cupellation Analysis*. .

Carniglia, S. C., & Barna, G. L. (1993). *Handbook of industrial refractories technology: Principles, types, properties and applications*. William Andrew.

Carrillo, A. (22 de Abril de 2019). Comunicación personal.

Córdoba Tuta, E. M. (2019). *Materiales refractarios. Guía de prácticas de laboratorio. Práctica número 5. Preparación de pastas cerámicas y conformación de ladrillos refractarios por prensado*. . Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales.

Frederick, N. (1972). *Harwood. Refractarios*. New York: McGraw Hill.

Garcés, A. (2018). *Beneficio de minerales. Guía de prácticas de laboratorio. Práctica número 5. Determinación de la densidad aparente de un mineral*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. .

- Gul, A., Sirkeci, A. A., Boylu, F., Guldan, G., & Burat, F. (2014). *Improvement of mechanical strength of iron ore pellets using raw and activated bentonites as binders.*
- Horckmans, L., Nielsen, P., Dierckx, P., & Ducastel, A. (2019). Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking. *A review, Resources, Conservation and Recycling, Volume 140 ISSN 0921-3449.*, 297-304.
- ICONTEC. (1978). *NTC 1416. Productos refractarios. Determinación de la Resistencia al ataque de escoria.* Bogotá: El Instituto.
- Orson, C. S., & Waldermar, D. (1940). *Fire Assaying.* New York and London: McGraw-Hill Book Company, Inc.
- Roman, O. V., Panteleenko, F. I., Reut, O. P., Shmuradko, V. T., Krishna, N. V., & Zhilevich, A. V. (2011). Scientific and practical approaches to creating ceramic refractory materials and technology. . *Refractories and Industrial Ceramics. Volume 51, No 5, January .*
- Romero-Guerrero, L. M., Moreno-Tovar, R., Arenas-Flores, A., Marmolejo Santillán, Y., & Pérez-Moreno, F. (2018). *Chemical, Mineralogical, and Refractory Characterization of Kaolin in the Regions of Huayacocotla-Alumbres.* México.
- Söderlund, J., & Johansson, B. (2010). *Knelson Concentrator – New Gravity Equipment at the Boliden Concentrator. Boliden, Sweden. Mineral Processing, Process Technology. .*
- Thompson, J., & Mallett, M. (1939). Preparation of crucibles from special refractories by slip-casting. . *Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards, Volume 23, August.*

## Apéndices

### Apéndice A. Resultados de densidad del ensayo de picnometría.

Muestra	Masa (g)	Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Volumen (ml)	Densidad (g/ml)
Crisol limpio	2,0	50,4	49,7	0,7	2,8
Chamota	2,0	50,4	49,6	0,8	2,6
Escoria ácida	2,0	51,4	50,7	0,7	2,9

**Apéndice B. Factor de limpieza.**

FACTOR DE LIMPIEZA	
1	31,86%
2	32,96%
3	64,84%
Promedio	43,22%

**Apéndice C. Medidas ladrillos antes del ataque por escoria.**

Medidas ladrillos antes del ataque por escoria del ensayo al fuego			
Mezcla	Ancho (mm)	Alto (mm)	Largo (mm)
2.1	25,36	12,72	100,16
2.2	25,52	12,91	99,93
2.3	25,51	12,60	100,08
3.1	25,50	13,53	100,30
3.2	25,42	12,92	100,15
3.3	25,43	12,71	100,07

**Apéndice D. Medidas de los ladrillos después del ataque por escoria.**

Medidas ladrillos después del ataque por escoria del ensayo al fuego			
Mezcla	Ancho (mm)	Alto (mm)	Largo (mm)
2.1	25,26	12,97	100,01
2.2	25,18	13,00	99,97
2.3	25,30	12,74	100,05
3.1	25,24	12,93	100,18
3.2	25,36	13,07	100,18
3.3	25,32	13,78	100,26

**Apéndice E. Peso ladrillos antes del ataque por escoria.**

Peso ladrillos antes del ataque por escoria del ensayo al fuego	
Mezcla	Peso (g)
2.1	55,9
2.2	56,5
2.3	56,4
3.1	59,7
3.2	57,4
3.3	56,6

**Apéndice F. Peso ladrillos después del ataque por escoria.**

Peso ladrillos antes del ataque por escoria del ensayo al fuego	
Mezcla	Peso (g)
2.1	55,8
2.2	56,4
2.3	56,5
3.1	56,5
3.2	57,3
3.3	59,6

**Apéndice G. Área de daño, área sin ataque y porcentaje de daño de los ladrillos de caolín y chamota.**

Tipo de probeta	Área de daño (mm <sup>2</sup> )	Área inicial (mm <sup>2</sup> )	% de daño
Mezcla 0 (100% caolín)	116,80	107,56	8,59
	99,69	107,56	0,00
	134,46	107,56	25,00
Mezcla 1 (80% caolín 20% chamota)	121,40	107,56	12,87
	82,26	107,56	0,00
	141,31	107,56	31,37
Mezcla 2 (60% caolín 40% chamota)	135,51	107,56	25,98
	128,20	107,56	19,19
	139,24	107,56	29,45
Mezcla 3 (50% caolín 50% chamota)	134,03	107,56	24,61
	131,11	107,56	21,90
	143,76	107,56	33,66