

**UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA
Y DE MATERIALES**



**UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA**

**RECUPERACIÓN DE PLATA (Ag) DESDE POLVOS
METALÚRGICOS PROVENIENTES DE LA DIVISIÓN
CHUQUICAMATA POR VIA PIROMETALÚRGICA**

**Trabajo de memoria de titulación presentado en conformidad a los
requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de
Ingeniera Civil Metalúrgica**

Profesor Guía: Juan Patricio Ibáñez Rivera

**CAMILA FERNANDA YÁÑEZ VARGAS
2023**

DEDICATORIA

A mi querida mamá, Susana Carola Vargas Zúñiga, cuyo amor y apoyo incondicional han sido la fuerza impulsora detrás de este logro.

Este trabajo está dedicado a ti, gracias por siempre estar a mi lado.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a Dios y a mi hermosa familia, en especial a mis padres, Susana Vargas Zúñiga y Luis Yáñez Badilla, y a mis abuelos, Gladis Zúñiga Massi y Héctor Vargas Barahona, quienes me han apoyado y acompañado siempre en cada uno de mis desafíos y que, gracias a ellos, he llegado a culminar esta hermosa etapa.

Agradecer a mi compañero de vida, Claudio Gallardo, quien me acompañó a lo largo de mi vida universitaria y ha sido un motivador constante en mi camino, quien ha estado presente en los momentos buenos y malos, brindando su cariño, preocupación y apoyo.

En memoria del profesor Héctor Henao (Q.E.P.D.), cuya confianza en mi desde el inicio y su apoyo en mi trabajo de memoria hasta sus últimos días, dejaron una profunda huella en mi camino académico. Agradezco su calidad humana y su generosidad al compartir sus conocimientos y sabiduría, los cuales siempre atesoraré.

Agradecer a mi profesor guía, Juan Patricio Ibáñez, quien no dudó en apoyarme y tuvo la mejor disposición en darle continuidad a mi trabajo de memoria. También agradecer a cada profesor que fue parte de mi formación académica, por su dedicación y el legado de conocimiento que compartieron conmigo.

Agradecer también a Kiara Godoy, quien fue un apoyo en el desarrollo de mi memoria y cuya ayuda resultó esencial para llevar a cabo cada prueba en el laboratorio de pirometalurgia. Le agradezco por instruirme, por su paciencia y dedicación, sin los cuales la realización de este trabajo no habría sido posible.

Finalmente, agradecer a mi mejor amiga, Camila Fuentes, quien siempre creyó en mí y a pesar de la distancia, estuvo a mi lado durante esta travesía. Además, agradezco a todas las personas que Dios puso en mi camino durante esta etapa, quienes contribuyeron en mi crecimiento personal e hicieron de mi estadía en la universidad una experiencia amena y enriquecedora.

RESUMEN

Durante el proceso de fusión, los gases de los Precipitadores Electrostáticos suelen contener partículas sólidas que se enfrían y condensan en partículas finas cuando salen del equipo de recolección, formando así el polvo metalúrgico. Estos polvos son un complejo de óxidos y sulfuros metálicos, que poseen una concentración relativamente alta de plata (279 ppm en la División Chuquicamata). Sin embargo, debido a la presencia de altas cantidades de arsénico, la recuperación eficiente de metales valiosos, como la plata, resulta difícil mediante métodos hidrometalúrgicos o por la recirculación directa del polvo en hornos de fundición.

En el presente trabajo se llevó a cabo una evaluación experimental a escala de laboratorio con el objetivo de extraer plata a partir de polvos metalúrgicos utilizando métodos de tostación. Los métodos de tostación evaluados incluyeron el uso de concentrado de cobre, la reducción carbotérmica y la tostación con cloruro de calcio como reactivo.

Los resultados mostraron que, en el proceso de tostación de los polvos metalúrgicos con concentrado de cobre se produjo un aumento de plata en lugar de su volatilización, debido a la volatilización de otros elementos presentes en la muestra, lo que redujo la masa final aumentando el contenido de plata. En cuanto a la reducción carbotérmica, se observaron cambios en la composición de los polvos metalúrgicos, con la presencia de un complejo multifásico de plata, plomo, cobre y antimonio en forma metálica. Por último, la tostación con cloruro de calcio mostró que, con una cantidad de 25 gramos de CaCl_2 , a temperaturas de 650°C y un tiempo de 20 minutos, la volatilización de plata aumenta, alcanzando una eficiencia del 79% en la volatilización de plata. Además, gracias a la incorporación estratégica de fibra de vidrio en el conducto del reactor, se logró extraer de manera efectiva el cloruro de plata antes de que la temperatura cayera por debajo de su punto de solidificación.

ABSTRACT

During the fusion process, the gases from Electrostatic Precipitators usually contain solid particles that cool and condense into fine particles when they leave the collection equipment, thus forming metallurgical dust. These dusts are a complex of metal oxides and sulfides, which have a relatively high concentration of silver (279 ppm in the Chuquicamata Division). However, due to the presence of high amounts of arsenic, efficient recovery of valuable metals, such as silver, is difficult by hydrometallurgical methods or by direct recirculation of the dust in smelting furnaces.

In the present work, an experimental evaluation was carried out on a laboratory scale with the objective of extracting silver from metallurgical powders using roasting methods. Roasting methods evaluated included the use of copper concentrate, carbothermic reduction, and roasting with calcium chloride as a reagent.

The results showed that, in the roasting process of metallurgical powders with copper concentrate, an increase in silver occurred instead of its volatilization, due to the volatilization of other elements present in the sample, which reduced the final mass, increasing the silver content. Regarding carbothermic reduction, changes were observed in the composition of metallurgical powders, with the presence of a multiphase complex of silver, lead, copper and antimony in metallic form. Finally, roasting with calcium chloride showed that, with an amount of 25 grams of CaCl_2 , at temperatures of 650°C and a time of 20 minutes, silver volatilization increases, reaching an efficiency of 79% in silver volatilization. Furthermore, thanks to the strategic incorporation of fiberglass in the reactor conduit, the silver chloride was effectively extracted before the temperature fell below its solidification point.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. Introducción general	11
1.2. Definición del problema	12
1.3. Estudios para la extracción de plata	12
1.4. Solución propuesta.....	14
1.5. Objetivos	15
1.5.1. Objetivo general	15
1.5.2. Objetivos específicos.....	15
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	16
2.1. Antecedentes de la plata	16
2.1.1. Generalidades de la plata.....	16
2.1.2. Mercado de la plata	17
2.2. Aspectos generales de la tostación	22
2.2.1. Variables del proceso de tostación	22
2.2.2. Tipos de tostación	23
2.2.3. Tipos de hornos de tostación.....	26
2.2.4. Estudio termodinámico	27
2.3. Aspectos generales de la reducción carbotérmica	29
2.4. Descripción de los procesos de tratamiento de polvos metalúrgicos de la División Chuquicamata.....	30
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL	33
3.1. Materiales y reactivos	33
3.1.1. Polvo metalúrgico	33
3.1.2. Concentrado de cobre con alta concentración de arsénico.....	35
3.2. Metodología experimental.....	36
3.2.1. Preparación de muestras.....	36

3.2.2.	Equipo	37
3.2.3.	Procedimiento experimental	39
3.2.4.	Condiciones experimentales	40
3.3.	Metodología de análisis y evaluación	43
3.3.1.	Difracción de rayos X.....	44
3.3.2.	Espectrometría de absorción atómica.....	44
3.3.3.	Fluorescencia de rayos X	44
3.3.4.	Software Match.....	45
3.3.5.	Software HSC Chemistry	45
3.3.6.	Volatilización de plata	45
CAPÍTULO 4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	46
4.1.	Proceso de tostación de polvo metalúrgico y concentrado de cobre	46
4.2.	Proceso de reducción carbotérmica.....	50
4.3.	Proceso de tostación de polvo metalúrgico con cloruro de calcio	55
CAPÍTULO 5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	61
5.1.	Conclusiones	61
5.2.	Recomendaciones	63
CAPÍTULO 6.	REFERENCIAS.....	64
CAPÍTULO 7.	ANEXOS	66
Anexo 1.	Información adicional del experimento de tostación de polvo/concentrado con alta concentración de arsénico	66
Anexo 2.	Información adicional del experimento de reducción carbotérmica	68
Anexo 3.	Información adicional del experimento de tostación de polvo/cloruro de calcio	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Demanda industrial de la plata en toneladas.....	18
Figura 2. Evolución del precio de la plata en USD por onza.....	19
Figura 3. Reservas de plata a nivel mundial.	20
Figura 4. Producción mundial de plata en toneladas entre 2020 y 2021.	21
Figura 5. Diagrama de Ellingham para óxidos.....	28
Figura 6. Difractograma analizado por Match del polvo metalúrgico.	34
Figura 7. Equipo experimental utilizado en la tostación con concentrado de cobre y cloruro de calcio.	37
Figura 8. Equipo experimental utilizado en la reducción carbotérmica.	38
Figura 9. Difractograma analizado por Match antes de la reducción carbotérmica.....	54
Figura 10. Difractograma analizado por Match después de la reducción carbotérmica. ...	54
Figura 11. Fibra de vidrio contenida en el interior del reactor antes del proceso de tostación.	59
Figura 12. Fibra de vidrio posterior al proceso de tostación.	59

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Concentración de plata en la mezcla polvo metalúrgico/concentrado de cobre a diferentes temperaturas de tostación.	47
Gráfico 2. Porcentaje de volatilización de arsénico a 10 y 20 minutos.	49
Gráfico 3. Porcentaje de volatilización de azufre a 10 y 20 minutos.....	49
Gráfico 4. Energía libre de Gibbs de las reacciones (20) a la (27) a diferentes temperaturas.	51
Gráfico 5. Concentración de plata en mezcla polvo metalúrgico/carbón a diferentes temperaturas de tostación.....	52
Gráfico 6. Energía libre de Gibbs de las reacciones (28) a la (39) a diferentes temperaturas.	56
Gráfico 7. Efecto de agregar CaCl_2 como reactivo en la volatilización de plata.....	57
Gráfico 8. Efecto de la temperatura en la volatilización de plata.	58
Gráfico 9. Concentración de plata antes y después de ser capturado por la fibra de vidrio.	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis químico elemental (% en peso) del polvo metalúrgico por FRX y EAA..	33
Tabla 2. Composición mineralógica del polvo metalúrgico por DRX.	35
Tabla 3. Análisis químico elemental del concentrado de cobre por FRX y AAS.	35
Tabla 4. Composición mineralógica del concentrado de cobre.	36
Tabla 5. Definición de parámetros para el caso de estudio polvo metalúrgico concentrado de cobre.....	40
Tabla 6. Condiciones experimentales para cada muestra con mezcla polvo metalúrgico/concentrado de cobre.....	40
Tabla 7. Condiciones experimentales para cada prueba con mezcla polvo metalúrgico/carbón.	41
Tabla 8. Definición de parámetros para el caso de estudio polvo metalúrgico/cloruro de calcio.	42
Tabla 9. Condiciones experimentales para evaluar el efecto de reactivo en la mezcla polvo metalúrgico/cloruro de calcio.	42
Tabla 10. Condiciones experimentales para evaluar la temperatura en la mezcla polvo metalúrgico/cloruro de calcio.	43
Tabla 11. Lista de reacciones para el proceso de tostación de polvo metalúrgico/concentrado de cobre.....	46
Tabla 12. Balance de masa de la tostación de polvo metalúrgico/concentrado de cobre.	48
Tabla 13. Lista de reacciones para el proceso de reducción carbotérmica.	51
Tabla 14. Lista de reacciones para el proceso de tostación de polvo metalúrgico/cloruro de calcio.	55
Tabla 15. Balance de masa de la concentración de plata durante el proceso de extracción de esta.....	60
Tabla 16. Resultados de la tostación con concentrado de cobre.	66
Tabla 17. Análisis FRX de los elementos con mayor volatilización obtenidos antes y después de la tostación a 10 minutos.	66
Tabla 18. Análisis FRX de los elementos con mayor % de volatilización obtenidos antes y después de la tostación a 20 minutos.	67
Tabla 19. Resultados de la reducción carbotérmica.....	68
Tabla 20. Resultados de la tostación con cloruro de calcio a 650°C y 20 minutos.	69
Tabla 21. Resultados de la tostación con cloruro de calcio a diferentes temperaturas....	69

Tabla 22. Resultados de la concentración de plata y cloruro por análisis FRX posterior a la extracción.	70
--	----

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción general

La industria de la plata ha experimentado una serie de transformaciones significativas desde que se impulsó, a mediados del siglo XV, cuando comenzó a extraerse de minerales de cobre en grandes cantidades. A lo largo de la historia, la plata ha transitado desde su empleo tradicional en monedas, cubiertos y joyas hacia su uso contemporáneo en campos tan diversos como la electrónica y la energía solar, especialmente en la confección de paneles fotovoltaicos.

En este contexto, Chile no queda ajeno y se sitúa como el cuarto mayor productor de plata a nivel mundial, superado por México, China y Perú. Aunque la producción primaria de plata en el país es mínima, se destaca como subproducto de la minería del cobre y de otros metales como oro, plomo y zinc [1].

Hoy en día, la recuperación de plata se realiza principalmente a través de dos métodos: la lixiviación, que comprende procesos como la cianuración y la lixiviación clorurada, y métodos físicos como la concentración por separación gravimétrica y flotación [2]. Sin embargo, investigaciones recientes de la remoción de arsénico a partir de polvos pirometalúrgicos han revelado que, estos polvos pueden contener hasta un 25% de plata, cantidad relativamente alta que actualmente se pierde y que, debido a su alta concentración de arsénico, es difícil de recuperar mediante procesos hidrometalúrgicos o por recirculación directa del polvo en un horno de fundición [3].

El presente trabajo se enfoca en la evaluación experimental de la extracción de plata a partir de polvos metalúrgicos a través de métodos pirometalúrgicos: un proceso de tostación similar al utilizado en la remoción de arsénico, un proceso de reducción carbotérmica y un proceso de tostación utilizando cloruro de calcio. Mediante un análisis termodinámico y de la identificación de los parámetros óptimos, se aspira a generar resultados que no solo beneficien a la industria de la plata, sino que también aporten a la optimización de los procesos pirometalúrgicos.

1.2. Definición del problema

Los polvos metalúrgicos son captados en Precipitadores Electrostáticos, en el proceso de fusión cuando los gases provenientes de los Convertidores Teniente son enviados a cámaras de enfriamiento. El polvo metalúrgico es un complejo de óxidos y sulfuros metálicos de 1 a 2 μm de tamaño que contiene una alta concentración de plata (279 ppm en el caso de la División Chuquicamata), sin embargo, su contenido también está caracterizado por una cantidad significativa de arsénico lo que dificulta su recuperación mediante procesos hidrometalúrgicos convencionales o su recirculación en el proceso de fundición. Esta limitación impide aprovechar el potencial valioso de la plata, más aún, cuando su valor comercial ha aumentado considerablemente.

Actualmente a escala industrial, estos polvos metalúrgicos siguen un proceso de lixiviación con ácido sulfúrico que requiere una concentración de ácido alta ($> 0,8\text{M}$) y temperaturas elevadas ($> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), de modo de obtener extracciones de cobre superiores al 60% en peso [3], no obstante, durante este proceso, la plata se pierde en los ripios.

1.3. Estudios para la extracción de plata

La coexistencia de valiosos recursos, como la plata, y de contaminantes, como el arsénico, plantean un importante desafío en el campo metalúrgico.

Si bien hay una amplia cantidad de información sobre la extracción de plata utilizando métodos pirometalúrgicos, no existen estudios y literatura específica que aborden la extracción de plata a partir de polvos metalúrgicos.

Henao et al [3] investigaron la remoción pirometalúrgica de arsénico del polvo recolectado en los precipitadores electrostáticos de concentrado dentro del sistema de limpieza de gases de un horno de fusión flash de concentrado. El estudio tenía como objetivo desarrollar un proceso pirometalúrgico para reducir la concentración de arsénico en el polvo metalúrgico a menos del 0,5% en peso para producir un

material adecuado para la recirculación en el proceso de fusión de cobre. El artículo proporciona una composición detallada del polvo utilizado proveniente de la División Chuquicamata. En ella, se muestra que la principal composición elemental del polvo es cobre (24,8% en peso), hierro (12,9%), azufre (9,7%), arsénico (5,2%) y zinc (3,3%). Esta muestra incluye una serie de elementos menores, entre ellos se evidencia una concentración alta de plata, 279 ppm. Los experimentos incluyeron el tostado de concentrados de cobre y el tostado de una mezcla de concentrado de cobre/polvo, azufre/polvo, pirrotita/polvo y polvo en una atmósfera de gas SO_2 . Los resultados obtenidos de esta experimentación proporcionaron información relevante sobre la volatilización del arsénico. Para el concentrado de cobre, con temperaturas de 650°C , un tiempo de 15 minutos y un flujo de aire constante de 10 ml/min, la volatilización del arsénico fue cercana al 96%, además, la concentración de azufre disminuyó con el tiempo. Asimismo, se concluyó que el arsénico presente en el polvo puede volatilizarse al tostar una mezcla de concentrado de cobre/polvo a temperaturas superiores a 600°C y tiempos de tostado inferiores a 5 minutos, mientras que la volatilización de arsénico no fue efectiva para la mezcla de pirrotita/polvo y la mezcla de azufre/polvo. Con respecto a la plata, se identificó una oportunidad para explorar su recuperación, dado el alto contenido de este metal en los polvos metalúrgicos, dejando abierta esta posibilidad a investigaciones y experimentos.

Se han estudiado otros procesos pirometalúrgicos en relación con la extracción de plata, cuya adaptación y aplicación de tales métodos a los polvos metalúrgicos plantea interrogantes y oportunidades que hasta ahora no han sido exploradas. Dentro de estos destaca una investigación que sugiere recuperar plata a partir de un método por reducción por carbón. Wen et al [4] propusieron un método ecológico para la recuperación de plata, cobre y plomo a partir de lodos anódicos de cobre. Se utilizó un proceso de reducción carbotérmica y separación por supergravedad para eliminar el selenio y concentrar los metales valiosos en un complejo multifásico de plomo-plata-cobre. Se analizó la influencia de la temperatura en la eficiencia de reducción y se encontró que altas temperaturas resultaron en una mayor recuperación de los metales. Además, se discutió la viabilidad termodinámica de la

reducción carbotérmica y se destacó su potencial como un método sostenible y respetuoso con el medio ambiente para la recuperación de metales valiosos de los lodos anódicos de cobre.

Otra investigación sugiere un método de tostación con cloración para la extracción de oro y plata a partir de relaves cianurados. Li et al [5] analizaron los comportamientos de cloración de todas las fases en el relave cianurado en una atmósfera de aire utilizando análisis termogravimétrico. La temperatura de tostado y la dosis de agente de cloración fueron determinantes en el proceso de tostación. Se observó, que el gas de cloruro de calcio se forma fácilmente durante la cloración a altas temperaturas. Cuanto mayor sea la temperatura de tostado por cloración, mayor es la formación de Au_2Cl_2 y Ag_2Cl_2 .

1.4. Solución propuesta

En base a lo expuesto anteriormente, se analizan experimentalmente tres métodos: tostación de polvos metalúrgicos con concentrado de cobre de alto contenido de arsénico, reducción carbotérmica y con cloruro de calcio. Estos métodos han demostrado su eficiencia en la extracción de plata en otros contextos, sin embargo, es una buena oportunidad para adaptarlos y aplicarlos a los polvos metalúrgicos para determinar su viabilidad.

El propósito principal de este trabajo es evaluar estos métodos pirometalúrgicos, caracterizando los parámetros de operación para desarrollar un proceso eficiente de extracción de plata a partir de polvos metalúrgicos. Se espera que al optimizar las condiciones de los procesos pirometalúrgicos y a la composición de los polvos metalúrgicos, sea posible lograr una alta extracción de plata, incluso en presencia de arsénico.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Determinar la factibilidad a escala de laboratorio de extraer plata contenida en polvos metalúrgicos mediante procesos de tostación.

1.5.2. Objetivos específicos

- Evaluar de forma técnica el efecto del proceso de tostación de polvo metalúrgico con concentrado de cobre de alto contenido de arsénico sobre la volatilización de plata.
- Evaluar de forma técnica el efecto del proceso de reducción carbotérmica sobre la volatilización de plata.
- Evaluar de forma técnica el efecto del proceso de tostación de polvo metalúrgico con cloruro de calcio como reactivo sobre la volatilización de plata.
- Identificar el método más eficiente y viable para la extracción de plata.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. Antecedentes de la plata

2.1.1. Generalidades de la plata

La plata es un elemento químico de número atómico 47 que se encuentra en el grupo 11 de la tabla periódica de los elementos y se simboliza como Ag, el cual proviene de la abreviación de su nombre en latín, argentum, que significa blanco y brillante. Este metal es muy escaso en la corteza terrestre, algunas veces se encuentra en la naturaleza como elemento libre o mezclado con otros metales. No obstante, la mayor parte de las veces se encuentra en minerales que contienen compuestos de plata. Los principales minerales de plata son la argentita (Ag_2S), la cerargirita (AgCl), la proustita (Ag_2AsS_3), la pirargirita (Ag_3SbS_3), entre otros. Aproximadamente tres cuartas partes de la plata producida son un subproducto de la extracción de otros minerales, sobre todo de cobre y plomo [6].

En términos químicos, la plata es resistente a la corrosión y a la oxidación, lo que la convierte en un metal noble. No reacciona con el oxígeno ni el agua a temperaturas moderadas, lo que contribuye a su durabilidad en diversas aplicaciones. Sin embargo, puede reaccionar lentamente con el azufre y los compuestos de azufre presentes en la atmósfera, lo que da lugar a la formación de sulfuro de plata (Ag_2S), una sustancia negra que puede causar la "pátina" en objetos de plata con el tiempo. Con respecto a sus propiedades físicas, la plata es un excelente conductor de electricidad y térmica, superado solo por el cobre en términos de conductividad eléctrica.

Históricamente, la plata se ha utilizado en monedas, cubiertos y joyas, sin embargo, hoy en día, estos usos representan menos de la mitad del consumo total de plata. Este metal se ha convertido en un material de innovación, donde industrialmente ha tomado fuerza. La plata es usada para producir aleaciones que se emplean en soldaduras, motores eléctricos, baterías eléctricas y piezas dentales. En el campo de la electrónica, la plata y sus aleaciones sirven para elaborar una numerosa

cantidad de aplicaciones ocupándose en casi todos los aparatos electrónicos tanto en vehículos como celulares y televisores, por ser considerado como el mejor conductor eléctrico. Además, de entre todos los elementos químicos, la plata tiene la acción antibacteriana más fuerte con la menor toxicidad en las células animales, por lo que su uso en la medicina va en incremento [7].

Aunque la plata se conoce desde la antigüedad, donde investigaciones indican que el hombre aprendió a separarla del plomo hacia el año 3000 a.C., la minería de la plata y las técnicas de proceso han ido mejorando continuamente desde que se descubrieron en 1546 las minas de Zacatecas. Pocos años después, se explotan las minas de Guanajuato y a partir de 1556, nuevas expediciones fundarían yacimientos que a lo largo del siglo XVI fijarían la Ruta del Camino de la Plata. En Chile, por su parte, el descubrimiento del yacimiento de Chañarcillo, en las cercanías de Copiapó en el año 1832, generó un auge de la minería de plata que se prolongó en 1848 con el descubrimiento del mineral de Tres Puntas. La minería de la plata aseguró las bases económicas en la época del estado portaliano y generó un importante flujo circulante para financiar el comercio internacional [8].

Hoy en día, las principales minas de plata, como producto primario y subproducto, se encuentran en Polonia, México, Australia, Bolivia y Perú, mientras que, los principales productores de este metal son México, Perú, China y Chile [1].

2.1.2. Mercado de la plata

El comportamiento del mercado y la tendencia del precio de la plata es un foco de análisis tanto para la minería nacional y los ingresos fiscales del país debido a su producción significativa como subproducto de la minería de otros metales, principalmente el cobre.

Demanda de la plata

La demanda de plata es impulsada por una variedad de industrias y aplicaciones, lo que la convierte en un metal versátil y valioso en la economía global. En 2021 la demanda industrial de plata registró 15.807 toneladas, con un alza de 9,3% con respecto al año 2020. Una de las principales fuentes de demanda de plata fue el consumo destinado a aplicaciones eléctricas y de electrónica (65%) con un registro de 10.263 toneladas, seguido de la energía fotovoltaica (22%) y las aleaciones y soldaduras (10%) [1]. La Figura 1 muestra la demanda de plata en toneladas.

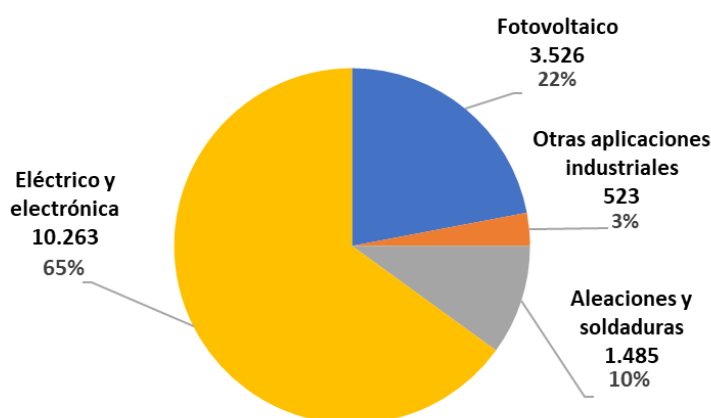


Figura 1. Demanda industrial de la plata en toneladas.

Evolución del precio de la plata

El precio de la plata ha experimentado variaciones significativas a lo largo de la historia debido a una serie de factores económicos, geopolíticos y de mercado.

Históricamente la plata ha sido utilizada como moneda y reserva de valor durante siglos. Durante gran parte de la historia, el precio de la plata estuvo vinculado al precio del oro y se utilizó en sistemas monetarios basados en metales preciosos. Sin embargo, a medida que los países abandonaron el estándar oro-plata en el siglo XX, el precio de la plata comenzó a fluctuar más libremente.

La Figura 2 muestra la evolución del precio de la plata a partir del año 2000, cuando el precio de la plata comenzó a recuperarse gradualmente. Esto se debió en parte a la creciente demanda industrial y a la inversión en metales preciosos en un entorno de tasas de interés bajas. Durante la década de 2010, el precio de la plata experimentó fluctuaciones significativas, alcanzando un máximo de alrededor de 35 USD por onza nuevamente en 2011 debido a la incertidumbre económica y la demanda de inversión. Sin embargo, posteriormente, el precio disminuyó y se mantuvo en niveles más bajos en la segunda mitad de la década. A medida que la década de 2020 avanzaba, el precio de la plata comenzó a recuperarse nuevamente, debido a la demanda de inversión y a la creciente conciencia ambiental, que aumentó la demanda de plata en aplicaciones como la energía solar. El año pasado se registró un promedio de 21,79 USD/oz y el valor actual es de 24 USD/oz [9].

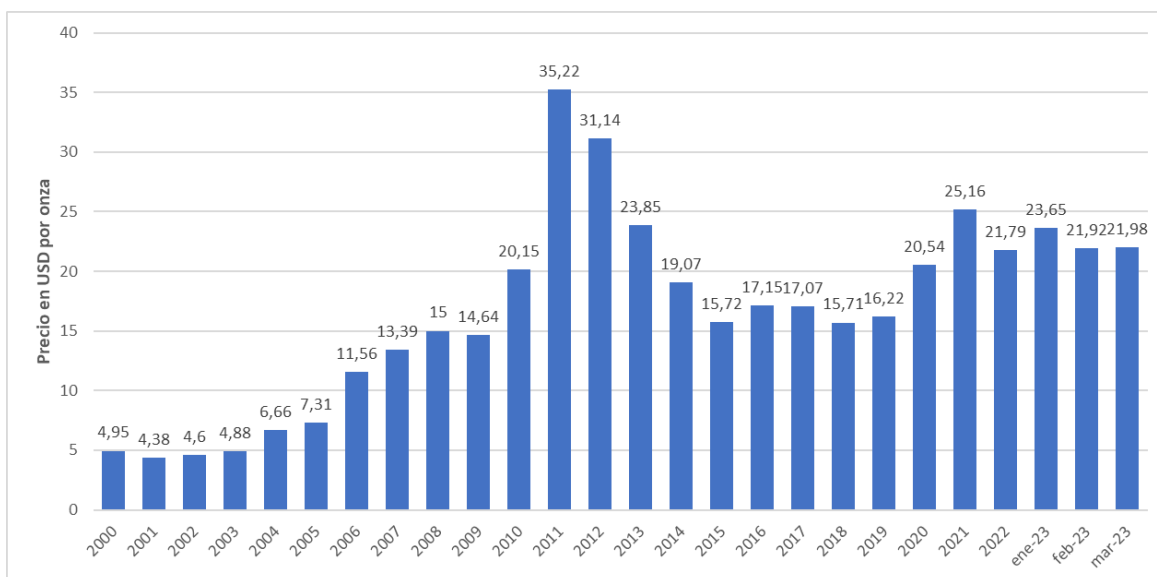


Figura 2. Evolución del precio de la plata en USD por onza.

Es importante destacar que el precio de la plata está influenciado por una variedad de factores, como la oferta y la demanda, las condiciones económicas globales, los cambios en la política monetaria, la evolución de la demanda industrial y las dinámicas del mercado de metales preciosos. En ese contexto, la perspectiva de la plata en los próximos meses depende en gran medida de la política monetaria de

Estados Unidos y la evolución del conflicto ruso, ya que, actualmente, la plata está experimentando una creciente demanda como refugio de valor en medio de la crisis.

Reservas de plata

De acuerdo con USGS (United States Geological Survey) las reservas de plata en el mundo ascienden a 530 mil toneladas métricas. De este total, Perú cuenta con 120 mil toneladas (22,64%), Australia con 90 mil toneladas (16,98%), Polonia con 67 mil toneladas (12,64%), mientras que Chile se encuentra en el séptimo puesto con 26 mil toneladas (4,91%) [1] como se muestra en la Figura 3.

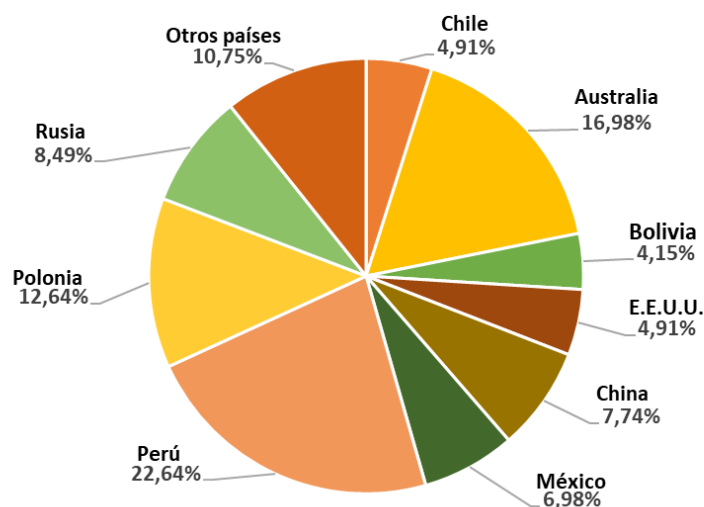


Figura 3. Reservas de plata a nivel mundial.

Los descubrimientos de plata más recientes se han asociado con yacimientos de oro, sin embargo, los yacimientos de cobre y plomo-zinc que contienen plata como subproducto seguirán representando una parte importante de las reservas y recursos en el futuro.

Producción mundial de plata

En el año 2021 la producción mundial minera de plata fue de aproximadamente 24 mil toneladas métricas, de las cuales 1,6 mil toneladas corresponden a la producción chilena, lo que representaría un 5% de la producción mundial [9]. La Figura 4 muestra la producción de plata en Chile y el mundo entre 2020 y 2021.

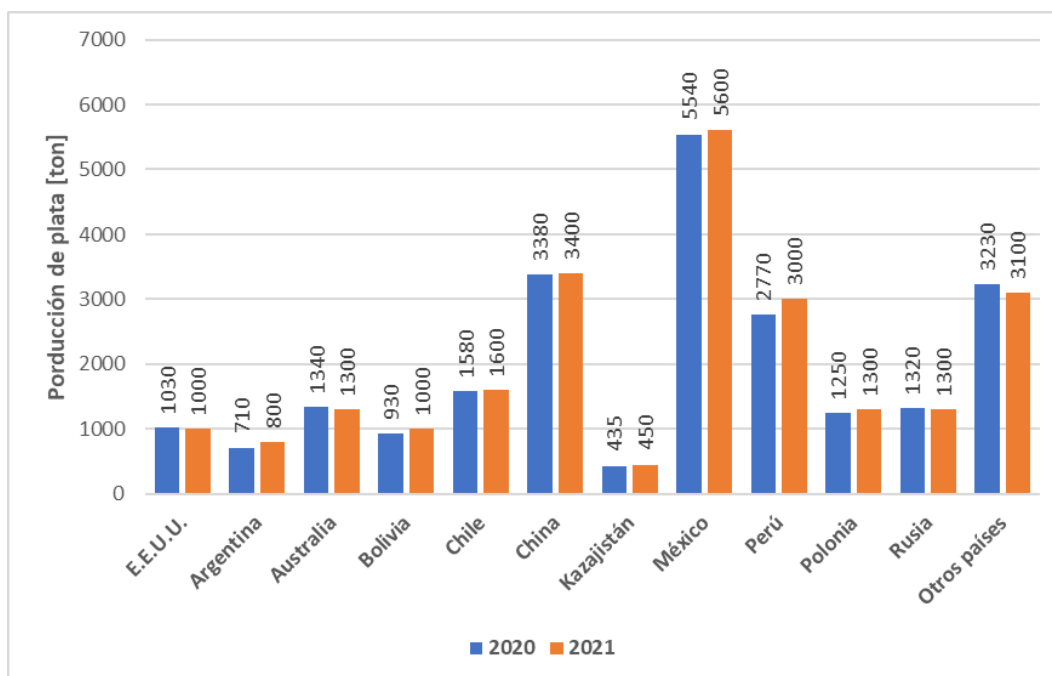


Figura 4. Producción mundial de plata en toneladas entre 2020 y 2021.

Los participantes en el mercado de plata se basan generalmente en las cotizaciones de London Bullion Market Association (LBMA) que, después de ajustarlas según la situación actual del mercado, constituyen el precio de la plata en las transacciones físicas. KGHM (compañía minera y metalúrgica polaca) vende la plata en forma de lingotes y granulado (la producción se lleva a cabo en la PMC Głogów) y es uno de los mayores productores de la plata metálica. La empresa cada año produce unas 1.200 toneladas de este metal precioso. En 2021, la producción de plata de KGHM alcanzó el nivel 1.366 toneladas, lo que colocó a la empresa a la vanguardia de los productores mundiales de plata [10].

2.2. Aspectos generales de la tostación

La tostación en metalurgia es un proceso de pretratamiento en el cual un material, ya sea un mineral o un concentrado de mineral, se somete a reacciones sólido-gas a temperaturas elevadas. El objetivo principal de este proceso es transformar los componentes metálicos en formas más susceptibles y económicas de tratar para un proceso posterior que en su estado original, al tiempo que se eliminan las impurezas volátiles a través de la fase gaseosa. Para garantizar una operación eficiente, la temperatura de tostación debe ser inferior a la temperatura de fusión de la carga a tratar. Esto es esencial para evitar colapsos en un reactor de lecho fluidizado y para favorecer las reacciones heterogéneas sólido-gas, al mismo tiempo que se conserva la porosidad inicial del mineral.

2.2.1. Variables del proceso de tostación

En el proceso de tostación, se pueden identificar variables termodinámicas y cinéticas que influyen en el desarrollo y la eficiencia del proceso. Algunas de las variables más relevantes son:

Variables termodinámicas:

1. Temperatura: Determina la velocidad de las reacciones químicas y la dirección en la que se llevan a cabo. El control preciso de la temperatura es esencial para obtener los productos deseados y evitar reacciones no deseadas.
2. Presión parcial de oxígeno: La concentración de oxígeno en la atmósfera que rodea el material a tostar afecta las reacciones de oxidación. La presión parcial de oxígeno debe estar en el rango adecuado para promover las reacciones de tostación deseadas.
3. Composición del material de alimentación: La composición química del material de alimentación, incluidos los minerales, los sulfuros y las impurezas, influye en las reacciones termodinámicas que ocurren durante la

tostación. Los minerales y sulfuros presentes pueden reaccionar de manera diferente a temperaturas específicas.

4. Entalpía y Energía Libre de Gibbs: Estas magnitudes termodinámicas son fundamentales para determinar si las reacciones de tostación son exotérmicas o endotérmicas y si son espontáneas desde el punto de vista termodinámico.

Variables cinéticas:

1. Granulometría: El tamaño y la forma de las partículas del material de alimentación influye en la velocidad de las reacciones de tostación. Partículas más pequeñas tienen una mayor área superficial y, por lo tanto, pueden reaccionar más rápidamente.
2. Porosidad: La porosidad inicial del material de alimentación afecta la velocidad a la que los gases pueden penetrar y reaccionar con los componentes sólidos. Materiales más porosos pueden experimentar una tostación más eficiente, mientras que, durante la tostación, los cambios en la porosidad pueden ocurrir debido a la liberación de gases y la formación de poros adicionales. Estos cambios pueden influir en la velocidad de las reacciones y en la eficiencia del proceso.
3. Transferencia de calor: La eficacia de la transferencia de calor afecta la velocidad de las reacciones y la uniformidad de la tostación. El diseño del horno, incluidos los elementos de calentamiento, la disposición de los materiales y los sistemas de control de temperatura es crucial para garantizar una transferencia de calor adecuada y uniforme.

2.2.2. Tipos de tostación

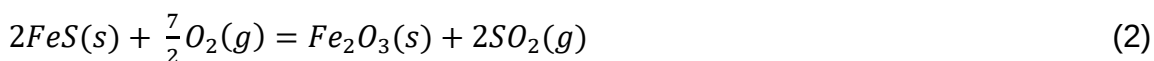
La aplicabilidad de la tostación varía según la naturaleza del mineral y el tipo de reactivo gaseoso utilizado. En este contexto, se destacan tres categorías principales de tostación: oxidante, sulfatante y oxi-sulfatante.

Tostación oxidante

La tostación oxidante consiste en el calentamiento sin fusión de una mena en contacto con un agente oxidante. El agente oxidante generalmente es oxígeno del aire o un compuesto químico que al descomponerse proporcione oxígeno. Se aplica generalmente a concentrados de cobre sulfurados como pretratamiento para la extracción de metales, esto representa un elevado contenido de azufre (<26%peso), el cual es eliminado mediante el proceso de tostación con una temperatura por sobre los 780°C en fase gaseosa con alto potencial de oxígeno. De esta forma, el oxígeno presente en la fase gaseosa se combina con el azufre contenido en el sólido generando dióxido de azufre como producto gaseoso. El dióxido de azufre puede recuperarse y utilizarse en procesos posteriores, con el propósito de producir ácido sulfúrico.

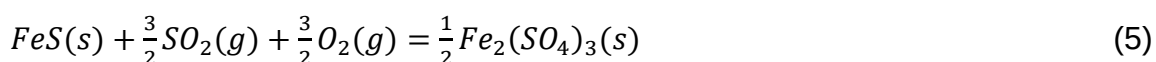
Del proceso de tostación oxidante, se obtiene una calcina oxidada, la cual se compone generalmente de tenorita y hematita, debido a las altas temperaturas de trabajo y al alto potencial de oxígeno. Sin embargo, cuando la temperatura supera los 750°C existe la posibilidad de que se produzca una reacción de difusión en estado sólido entre las nuevas partículas de tenorita y hematita. Esta reacción conduce a la formación de una ferrita cúprica altamente insoluble y termodinámicamente estable, lo que puede ser perjudicial para la recuperación de cobre por métodos hidrometalúrgicos.

En términos generales, este proceso puede ser representado mediante las siguientes reacciones:



Tostación sulfatante

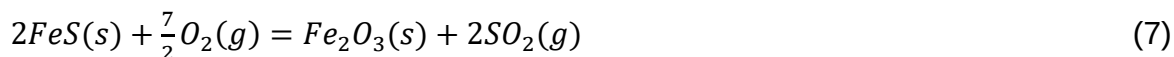
La tostación sulfatante tiene como propósito transformar los sulfuros metálicos insolubles en sulfatos solubles para así tratar la calcina resultante mediante métodos hidrometalúrgicos. Esto se logra tostando el material sulfurado entre un rango de temperatura operacional de 550°C a 680°C para potenciales de oxígeno y dióxido de azufre entre 1% a 15% de volumen. Cuando la temperatura está aproximadamente bajo 620°C se genera una calcina compuesta de calcocianita ($CuSO_4$) y sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) mediante las siguientes reacciones:



Gracias a estas reacciones, se aprovecha la alta solubilidad del sulfato de cobre en una etapa de lixiviación a pH ácido. Se puede observar que, la tostación sulfatante implica la remoción incompleta de azufre con un aumento apreciable en peso. Además, si la tostación sulfatante se realiza a una temperatura por sobre los 647°C, es posible obtener calcinas de sulfato de cobre y hematita, lo que se considera como tostación sulfatante parcial, que se puede efectuar entre 647°C y 680°C, antes de alcanzar el rango oxi-sulfatante de 680°C a 720°C.

Tostación oxi-sulfatante

De manera similar a la tostación sulfatante, en el rango de 680°C a 720°C se obtiene oxi-sulfato de cobre para un posterior proceso de lixiviación. Este rango de temperaturas genera una calcina compuesta de dolerofanita ($CuO \cdot CuSO_4$) y hematita (Fe_2O_3). En general, el proceso de tostación oxi-sulfatante se describe con las siguientes reacciones:



Tanto el sulfato como el oxi-sulfato de cobre son solubles en agua, sin embargo, el sulfato se puede disolver completamente en agua a temperatura ambiental mientras que el oxi-sulfato solo disuelve un 25% en peso en las mismas condiciones.

2.2.3. Tipos de hornos de tostación

Horno de lecho fijo: Este es uno de los tipos más simples de hornos de tostación. Los procesos de lecho fijo son operaciones en donde no hay movimiento de sólidos ni con respecto al uno u otro o con relación de las paredes del reactor. El material se coloca en una cama o lecho fijo dentro del horno y se calienta mediante la inyección de aire caliente o gas a través del material. Al final del periodo de reacción, los sólidos que reaccionaron son removidos del reactor y un nuevo ciclo comienza. Este tipo de horno se utiliza para tostar minerales sulfurados y se utiliza comúnmente en la extracción de cobre y zinc.

Horno de lecho fluidizado: En este tipo de horno, el material se suspende en un lecho de partículas sólidas, que se mantienen en suspensión mediante la inyección de aire o gas caliente a alta velocidad. Esto crea una especie de “lecho” fluido en el que las partículas del material se mezclan y se mueven con el gas. Con respecto a su distribución de calor, en lugar de calentar el material desde afuera hacia adentro, como en el lecho fijo, el calor se distribuye de manera uniforme en todo el lecho fluidizado, esto permite una transferencia de calor eficiente y una mezcla homogénea de los materiales. Se utiliza para procesos de tostación de minerales finos y polvos.

Horno de hogar múltiple o de pisos: En este tipo de horno, el material se mueve continuamente a través del horno. La alimentación del concentrado es por la parte superior y se rastrillan para bajar al piso inferior. A medida que el material se desplaza a través del horno, se calienta y se lleva a cabo la tostación. El calor se suministra generalmente desde la parte inferior o los lados del horno. Las partículas de material se mueven a través del horno y se exponen al calor a medida que avanzan. Este tipo de horno se utiliza en aplicaciones que requieren un tiempo de tostación largo y a alta temperatura.

2.2.4. Estudio termodinámico

La termodinámica permite proyectar a qué estado evolucionará un sistema en reacción y calcular cuantitativamente las cantidades de energía involucradas en el proceso y la composición del sistema una vez haya transcurrido el tiempo suficiente para que la reacción termine.

Cuando se trata de determinar si una reacción química es espontánea y entender sus características termodinámicas, el factor clave que se considera es la energía libre de Gibbs (ΔG°).

Las reacciones pirometalúrgicas tienen lugar a temperaturas elevadas y, al encontrarse los datos termodinámicos tabulados para 298 K, los cálculos para pasar de esta temperatura a otras superiores (las integrables $\int C_p dT$ y $\int \frac{C_p}{T} dT$) se repiten continuamente. Una simplificación debida a Ellingham (1944) permite estimar, con aceptable precisión en la mayoría de los casos, los valores de ΔG° para un gran número de reacciones a cualquier temperatura.

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T \quad (8)$$

En el caso de sistemas en que solamente uno de los componentes es un gas, ΔS° está determinado casi por completo por la variación de entropía ligada a la aparición o desaparición de gas. Además, los valores de ΔH° suelen variar muy poco, en términos relativos, con la temperatura. La consecuencia inmediata de todas estas consideraciones puede observarse mediante los diagramas de Ellingham. Con los datos para varias reacciones trazados en el mismo gráfico, se pueden ver las estabilidades relativas de diferentes elementos con respecto a, por ejemplo, sus óxidos, como se observa en la Figura 5. También es posible comparar qué tan dispuesto está un elemento a reaccionar en un entorno que contiene tanto oxígeno como azufre como reactivos. Esto nos permite entender la capacidad de un elemento para oxidarse o sulfurarse en diferentes condiciones.

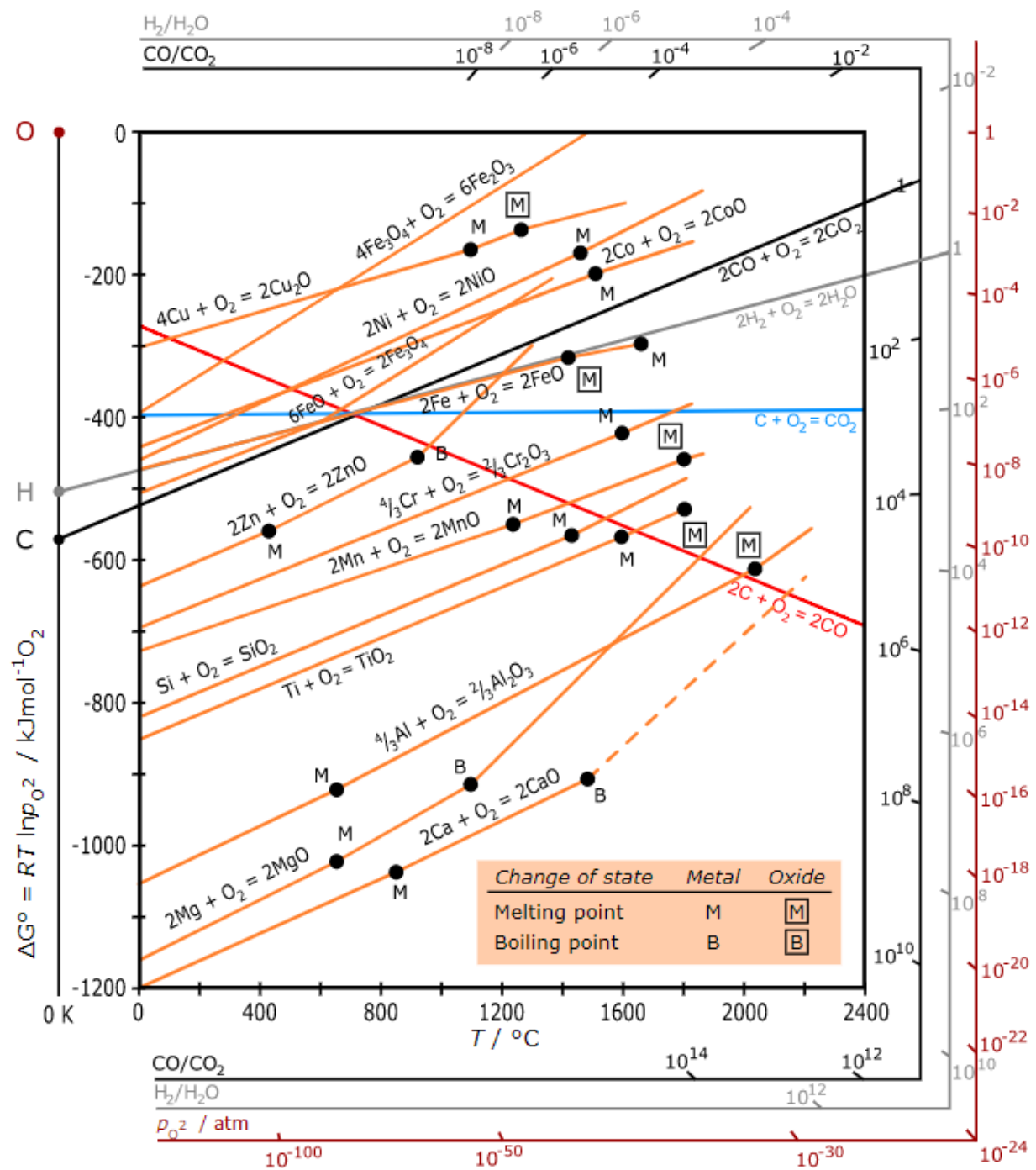


Figura 5. Diagrama de Ellingham para óxidos.

2.3. Aspectos generales de la reducción carbotérmica

La reducción carbotérmica de óxidos o minerales es un proceso metalúrgico, donde el agente reductor es el carbón. El producto de la reducción puede ser un metal (por ejemplo, estaño, zinc), un metal carburizado (por ejemplo, hierro) o un carburo (que puede ser de cromo, manganeso, titanio, zircón o aluminio). Este proceso se lleva a cabo a altas temperaturas, por encima del punto de fusión del metal.

En la reducción carbotérmica, el carbono reacciona con el oxígeno presente en el óxido metálico, liberando dióxido de carbono como subproducto y dejando el metal reducido. El metal reducido se funde y puede ser recolectado y moldeado en la forma deseada.

Con respecto a la reducción carbotérmica en la plata, este implica la reducción química del óxido de plata (Ag_2O) a plata metálica (Ag) utilizando carbono (a menudo en forma de coque) como agente reductor. La reacción química básica se puede representar de la siguiente manera:



En esta reacción, el óxido de plata reacciona con el carbono para formar plata metálica y dióxido de carbono como subproducto. Es importante destacar que, aunque la reducción carbotérmica de la plata es un proceso factible, en la industria no es un método que se utilice a gran escala.

2.4. Descripción de los procesos de tratamiento de polvos metalúrgicos de la División Chuquicamata

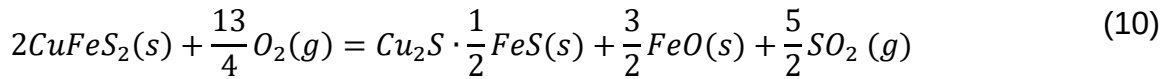
La producción de cobre con origen en yacimientos se realiza mediante dos vías, donde la elección de cada una dependerá del tipo de mineral de cobre presente. Los minerales oxidados de cobre son tratados vía hidrometalurgia mientras que los minerales sulfurados de cobre son tratados vía pirometalurgia y lixiviación bacteriana.

La hidrometalurgia consiste en tratar los minerales oxidados de cobre mediante un procesamiento de lixiviación, extracción por solventes y electro-obtención, gracias a la característica soluble de estos en medio ácido. La pirometalurgia trata los minerales sulfurados mediante diversas etapas unitarias, donde la mayoría de ellas se realiza a altas temperaturas. Estas consisten en una secuencia de operaciones donde las principales son fusión, conversión y electro-refinación.

Los polvos metalúrgicos son todas aquellas partículas de granulometría muy fina que han sido trasladados por los diferentes flujos de gases durante los procesos pirometalúrgicos de fusión principalmente. El tamaño de estos polvos no supera los 40 μm de diámetro, con un promedio de 2 μm , los que las hace susceptibles a fugarse de los hornos.

Es muy probable encontrar en la composición de los polvos metalúrgicos compuestos como sulfuros tanto de cobre como de hierro, óxidos de hierro y silicatos, además de otras impurezas. Como se ha mencionado, las reacciones que dan origen a los polvos metalúrgicos son aquellas que tienen origen especialmente en la fusión.

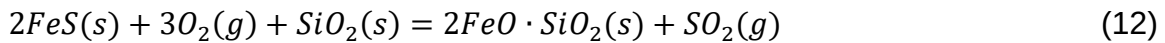
Aquella que ocurre en la fusión tiene como objetivo formar una mata sulfurosa fundida que contiene la mayor parte del cobre contenido en el concentrado, además de formar una escoria oxidada fundida libre de cobre o tanto como sea posible y también hay formación de gases de salida que son ricos en SO_2 . La reacción que da origen a la mata fundida es la siguiente:



Mientras que la reacción que da origen a la producción de escoria en la fusión es la siguiente:



En la etapa de conversión el objetivo es remover el hierro y el azufre de la mata para producir cobre blíster, para que esto suceda, primero ocurre la eliminación de FeS de la mata para formar la escoria de la etapa de conversión, cuya reacción es:



Una vez formada la escoria, se da paso a la formación del cobre blíster de acuerdo a:



Es por esto que, es muy probable encontrar en la composición de los polvos metalúrgicos compuestos como sulfuros tanto de cobre como de hierro, óxidos de hierro y silicatos, además de otras impurezas.

Los polvos metalúrgicos son recuperados desde el flujo de gases por diversos métodos dentro de los que se puede encontrar el uso de ciclones, precipitadores electrostáticos y sistemas de enfriamiento. Los polvos metalúrgicos gruesos, generados en las primeras fases del circuito de enfriamiento, una vez retirados del sistema, son depositados en contenedores, los que posteriormente, son trasladados hasta la empresa Ecometales para su procesamiento, autorizado mediante Resoluciones de Calificación Ambiental. Por otra parte, los polvos finos del sistema de enfriamiento y limpieza de gases son conducidos por medio de rastras hasta los sistemas de transporte neumático, desde donde son enviados hacia la tolva de almacenamiento de polvos metalúrgicos, denominada Tolva Tripartita, para luego ser transportados hasta las instalaciones de Ecometales para su procesamiento.

La composición de los polvos metalúrgicos tiene relación con diferentes factores, algunos de ellos son la mena que se procesa y las condiciones bajo las cuales operan los reactores utilizados, pero se ha observado que los dos factores preponderantes son el tipo de fusión que genera el polvo y el contenido de arsénico presente en ellos. El contenido de arsénico influye en mayor medida dependiendo del yacimiento desde el cual fue extraído del mineral, puesto que los arseniuros presentes (compuestos de cobre, arsénico y azufre) como la enargita Cu_3AsS_4 en la etapa de flotación se comportan como sulfuros de cobre, por lo que prácticamente no hay eliminación de arsénico aquí. Es así como el arsénico que entra al proceso de fundición es el mismo que salió de la mina.

La empresa Ecometales, con el objetivo de estabilizar el arsénico y antimonio, ha creado dos procesos que actúan de forma secuencial, que consisten en: una planta de lixiviación de polvos metalúrgicos para la recuperación de cobre seguida de una planta de abatimiento de arsénico y antimonio. En el caso de la primera, la planta procesa polvos mediante lixiviación ácida, desde donde se obtiene un PLS rico en cobre y arsénico, el cual es procesado luego en la planta de abatimiento. Además, en la planta de lixiviación se obtienen borras, las cuales son retiradas a un depósito. Por su parte, la planta de abatimiento, entrega un PLS que es llevado a la planta de tratamiento de mineral mediante lixiviación en pilas de la División Chuquicamata y, además, entrega escorodita que es retirada y transportada a un depósito de confinamiento [11].

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y reactivos

Los materiales utilizados en los experimentos corresponden a mezclas de polvo metalúrgico/concentrado de cobre, polvo metalúrgico/carbón y polvo metalúrgico/cloruro de calcio. El carbón y el cloruro de calcio se utilizaron como reactivo, mientras que el polvo metalúrgico y el concentrado de cobre se obtuvieron de fundición de concentrado de la División Chuquicamata de Codelco, Chile.

Las composiciones elementales y la mineralogía del polvo metalúrgico y concentrado de cobre se obtuvieron mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectrometría de absorción atómica (EAA), realizadas en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Universidad Técnica Federico Santa María.

3.1.1. Polvo metalúrgico

El tema central de este estudio es el tratamiento del polvo metalúrgico. Es así como la Tabla 1 indica que la principal composición elemental del polvo metalúrgico es cobre, hierro, azufre, arsénico, silicio y zinc. La muestra analizada también incluye una serie de elementos menores, entre ellos una concentración relativamente alta de plata.

Tabla 1. Análisis químico elemental (% en peso) del polvo metalúrgico por FRX y EAA.

FRX (% en peso)	Cu	Fe	S	As	Si	Zn	Pb	Mo
	22,24	8,74	6,598	4,806	3,29	2,763	0,511	0,107
AAS (ppm)	Ag							
	430							

En el análisis de DRX realizado con la ayuda del software Match se identificaron las principales fases del polvo metalúrgico. Entre ellas, calcocianita, hematita, tenorita, cuarzo y arsenolita. El difractograma DRX se muestra en la Figura 6 y la composición mineralógica del polvo metalúrgico por DRX se muestra en la Tabla 2.

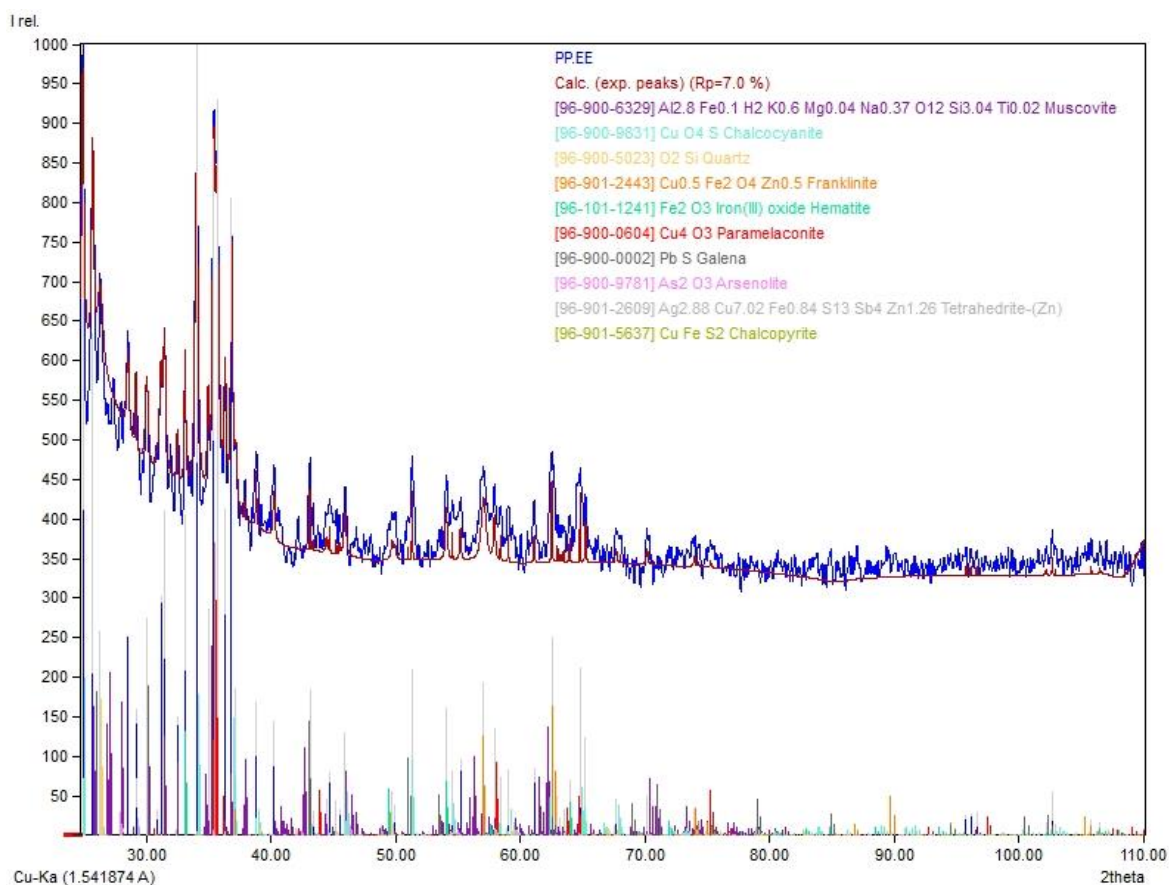


Figura 6. Difractograma analizado por Match del polvo metalúrgico.

Tabla 2. Composición mineralógica del polvo metalúrgico por DRX.

Fórmula	Mineral	Composición [% en peso]
Al _{2.8} Fe _{0.1} H ₂ K _{0.6} Mg _{0.04} Na _{0.37} O ₁₂ Si _{3.04} Ti _{0.02}	Moscovita	45,6
CuSO ₄	Calcocianita	16,3
SiO ₂	Cuarzo	8,6
Cu _{0.5} Fe ₂ O ₄ Zn _{0.5}	Franklinita	7,2
Fe ₂ O ₃	Hematita	6,2
Cu ₄ O ₃	Paramelaconita	5,8
PbS	Galena	3,2
As ₂ O ₃	Arsenolita	2,4
Ag _{2.88} Cu _{7.02} Fe _{0.84} S ₁₃ Sb ₄ Zn _{1.26}	Tetraedrita	2,4
CuFeS ₂	Calcopirita	2,3

3.1.2. Concentrado de cobre con alta concentración de arsénico

En este trabajo se utilizó como material un concentrado de cobre de la División Chuquicamata con altas concentraciones de arsénico (~4,7% en peso). El análisis de composición elemental del concentrado de cobre informó de altos porcentajes de cobre, azufre, hierro, entre otros, tal como lo indica la Tabla 3. La caracterización de la muestra de concentrado indica que el arsénico está contenido en minerales de enargita y tennantita como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 3. Análisis químico elemental del concentrado de cobre por FRX y AAS.

FRX	Cu	S	Fe	Si	As	Zn	Al	P
(% en peso)	26,74	18,163	10,05	7,26	4,656	2,784	1,70	1,089
AAS	Ag							
(ppm)	270							

Tabla 4. Composición mineralógica del concentrado de cobre.

Fórmula	Mineral	Composición [% en peso]
Cu_2S	Calcocita	36,1
Cu_3AsS_4 / $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	Enargita/Tennatita	30,5
FeS_2	Pirita	24,4
CuFeS_2	Calcopirita	3,2
Cu_5FeS_4	Bornita	2,5
CuS	Covelita	0,7
SiO_2	Cuarzo	0,7
ZnS	Esfalerita	0,6
Fe_2O_3	Hematita	0,4
CuO	Tenorita	0,2
CaCO_3	Calcita	0,65

3.2. Metodología experimental

El trabajo experimental consiste en el tostado de una mezcla de polvo metalúrgico/concentrado de cobre, polvo metalúrgico/carbón y polvo metalúrgico/cloruro de calcio, con el objetivo de maximizar la volatilización de plata y posteriormente extraerla. Las muestras obtenidas desde los distintos experimentos se analizaron mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopía de absorción atómica (EAA) para cuantificar principalmente plata.

3.2.1. Preparación de muestras

Para tener las diferentes mezclas preparadas de manera uniforme, los materiales se pasaron por una malla #200, se pesaron y luego, se utilizó el método de roleo y cuarteo, donde el material se extendió en una superficie flexible e impermeable, se formó un montón cónico, se dividió en cuatro partes y se descartaron dos partes opuestas. Esta operación se repitió varias veces, con el fin de conseguir una mezcla

homogénea. Finalmente, se aplanó el cono, se volvió a separar en cuatro partes, de las cuales las dos partes opuestas fueron ocupadas para la muestra y el par restante fue rechazado.

3.2.2. Equipo

El equipo experimental usado en la tostación de polvo metalúrgico/concentrado de cobre y polvo metalúrgico/cloruro de cloro se observa en la Figura 7 cuyo arreglo tiene como objetivo lograr una mezcla uniforme de gases con la muestra, así como una temperatura estable que reproduzca las condiciones de un tostador de lecho fluidizado industrial.

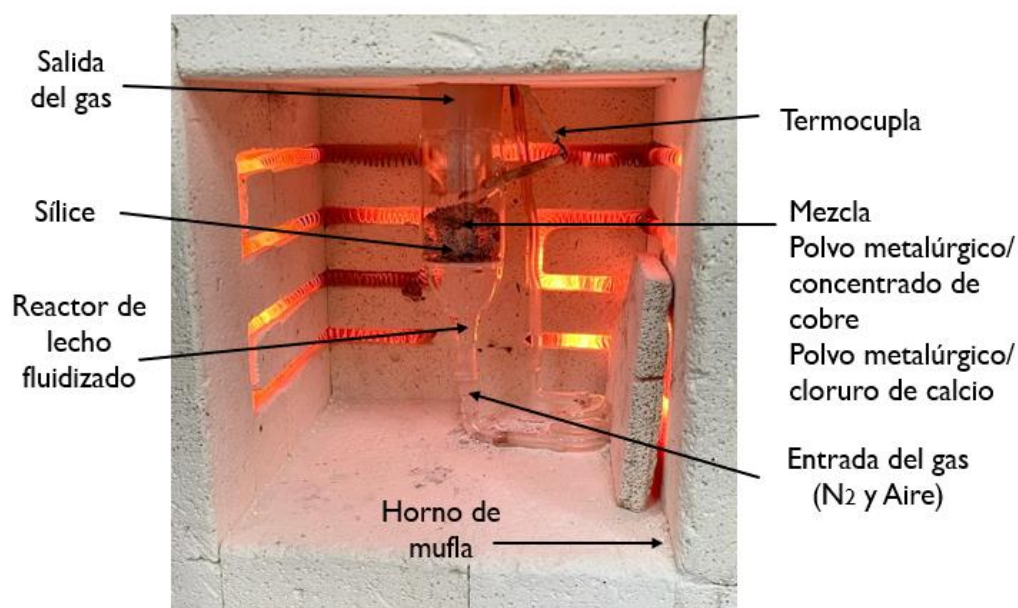


Figura 7. Equipo experimental utilizado en la tostación con concentrado de cobre y cloruro de calcio.

El reactor se construyó a partir de un vidrio de silicato de boro resistente a temperaturas de hasta 750°C, además de una frita de vidrio en forma de disco instalado en la base para el lecho del reactor. Para garantizar una distribución uniforme del gas y obtener una temperatura homogénea del gas y de la muestra, se utilizó sílice en el lecho del reactor. Los polvos metalúrgicos se mezclaron con el

concentrado de cobre (o cloruro de calcio) dependiendo del experimento que se estaba realizando y luego, se colocó la muestra preparada sobre el lecho de sílice. El horno de mufla fue colocado en una campana extractora de gases y precalentada a 200°C, donde se instaló el reactor en su interior. A través de un orificio en el reactor, se colocó una termocupla tipo K, la cual estaba conectada a un lector de temperatura con el fin de controlarla en un rango de $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Además, se introdujo un flujo de nitrógeno a temperatura ambiente para evitar la oxidación de la muestra, el cual estaba regulado por un flujómetro.

Mientras que, el equipo experimental usado en la reducción carbotérmica corresponde a un horno de mufla Carbolite, el cual se observa en la Figura 8. Se colocaron en un crisol de alúmina resiste a temperaturas de hasta 1950°C las muestras con mezclas de polvo metalúrgico y carbón a una razón de 1:1 y 1:3. El horno también fue colocado en una campana extractora de aire y no fue necesario la utilización de una termocupla debido a que el equipo contaba con la instalación de un indicador y unidad de alarma. Esto proporciona una medida precisa y una visualización de temperatura y otras variables de proceso con hasta 2 salidas de alarma para la protección del equipo y la muestra.



Figura 8. Equipo experimental utilizado en la reducción carbotérmica.

3.2.3. Procedimiento experimental

Para llevar a cabo las pruebas experimentales de tostación de polvo metalúrgico/concentrado de cobre y polvo metalúrgico/cloruro de calcio, se emplea un horno de mufla que se precalienta a 200°C. Luego, se inicia la circulación de una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente y se procede a aumentar la temperatura del horno hasta alcanzar la temperatura de trabajo previamente seleccionada. A partir de este momento, se introduce el reactor que contiene la muestra al interior del horno, se cambia la corriente de nitrógeno por un flujo de aire y se inicia el conteo del tiempo para el experimento.

Una vez finalizado el tiempo de tostado, se detiene el flujo de aire y se restablece la corriente de nitrógeno. Luego, se reduce gradualmente la temperatura del horno de mufla y se procede a extraer la muestra del reactor para que se enfríe a temperatura ambiente.

La muestra obtenida, una vez enfriada y extraída del reactor, se somete a un proceso de tamizado utilizando una malla Tyler de tamaño #200. El propósito de esto es separar y eliminar el material de mayor tamaño, compuesto de sílice, mientras que el material más fino, que corresponde a la muestra calcinada, es llevado a análisis.

En el caso de las pruebas experimentales de tostación que involucra una mezcla de polvo metalúrgico/carbón, el horno se precalienta previamente a la temperatura de trabajo requerida. Luego, se introducen los crisoles de alúmina que contienen la muestra en su interior y se mantienen en el horno durante un periodo de 100 minutos. Al finalizar el proceso de tostación, las muestras se retiran del horno y se dejan enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente antes de su análisis posterior.

3.2.4. Condiciones experimentales

Pruebas de tostación de polvo metalúrgico y concentrado de cobre

El conjunto de experimentos se llevó a cabo utilizando un concentrado con alta concentración de arsénico para evaluar si las condiciones del proceso de tostado permitían la volatilización de plata. El proceso de tostación se realizó manteniendo una proporción de la mezcla polvo metalúrgico/concentrado de cobre de 3:1, además de un caudal de aire constante de 80 ml/min y de nitrógeno de 120 ml/min, mientras que las variables a considerar fueron el tiempo y la temperatura.

En la Tabla 5 se presenta el resumen de los parámetros definidos para el caso de estudio y las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 6.

Tabla 5. Definición de parámetros para el caso de estudio polvo metalúrgico concentrado de cobre.

Parámetro	Unidad	Valor
Proporción	-	3:1
Caudal de aire	ml/min	80
Caudal de nitrógeno	ml/min	120

Tabla 6. Condiciones experimentales para cada muestra con mezcla polvo metalúrgico/concentrado de cobre.

N° Prueba	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
1	600	10
2	630	10
3	650	10
4	670	10
5	700	10
6	600	20
7	630	20
8	650	20
9	670	20
10	700	20

Pruebas de reducción carbotérmica

Para evaluar la viabilidad de la reducción carbotérmica basada en el análisis termodinámico anterior, se llevaron a cabo un total de 10 pruebas. En la Tabla 7 se detallan las condiciones experimentales para cada una de ellas. En cada conjunto de dos pruebas, se incrementó la temperatura en 100 °C, comenzando el experimento desde los 600 °C. Manteniendo la misma temperatura, la primera prueba tuvo una proporción 1:1, mientras que, en la segunda prueba la proporción fue de 1:3. Este ajuste garantiza un exceso de carbono, asegurando así la reducción carbotérmica completa de los metales como la plata y el cobre

Tabla 7. Condiciones experimentales para cada prueba con mezcla polvo metalúrgico/carbón.

N° Prueba	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Masa Polvo [g]	Masa Carbón [g]
1	600	100	5	5
2	600	100	2,5	7,5
3	700	100	5	5
4	700	100	2,5	7,5
5	800	100	5	5
6	800	100	2,5	7,5
7	900	100	5	5
8	900	100	2,5	7,5
9	1000	100	5	5
10	1000	100	2,5	7,5

Pruebas de tostación con cloruro de calcio

Se realizaron experimentos a diferentes temperaturas y variando la cantidad de cloruro de calcio, CaCl_2 , con el propósito de evaluar el efecto que se produce en la volatilización de plata.

Para evaluar el efecto de la cantidad de cloruro de calcio en la volatilización de plata, se realizaron experimentos bajo diferentes condiciones que incluyeron una temperatura de tostación de 650 °C, un tiempo de tostación de 20 minutos, un flujo de nitrógeno de 80 ml/min y un flujo de aire de 70 ml/min como se muestra en la Tabla 8. La masa de polvo, reactivo y sílice utilizado se especifican en la Tabla 9.

Tabla 8. Definición de parámetros para el caso de estudio polvo metalúrgico/cloruro de calcio.

Parámetro	Unidad	Valor
Temperatura	°C	650
Tiempo	min	20
Caudal de aire	ml/min	70
Caudal de nitrógeno	ml/min	80

Tabla 9. Condiciones experimentales para evaluar el efecto de reactivo en la mezcla polvo metalúrgico/cloruro de calcio.

N° Prueba	Masa Polvo [g]	Masa CaCl_2 [g]
1	10	5
2	10	10
3	10	15
4	10	20
5	10	25
6	10	30
7	10	35
8	10	40

Luego, para evaluar cómo la temperatura influye en la volatilización de plata en el caso de una mezcla de cloruro de calcio/polvo, se realizaron experimentos bajo las mismas condiciones constantes anteriores, no obstante, esta vez la masa de reactivo, CaCl_2 , fue de 25 g en todas las pruebas como se observa en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones experimentales para evaluar la temperatura en la mezcla polvo metalúrgico/cloruro de calcio.

N° Prueba	Temperatura [°C]	Masa Polvo [g]	Masa CaCl_2 [g]
1	600	10	25
2	610	10	25
3	620	10	25
4	630	10	25
5	640	10	25
6	650	10	25
7	660	10	25
8	670	10	25
9	680	10	25

3.3. Metodología de análisis y evaluación

Finalizado el trabajo de laboratorio, se procedió a analizar los datos obtenidos de cada uno de los métodos de tostación. Para ello, se emplearon diversas técnicas de caracterización que permitieron identificar las fases y compuestos presentes en las muestras tanto antes como después del proceso de tostación. Además, se utilizó softwares para cálculos termodinámicos que respaldaron y complementaron los resultados experimentales. Las técnicas y herramientas utilizadas incluyeron:

3.3.1. Difracción de rayos X

La identificación de fases y compuestos presentes, mediante el análisis semi-cualitativo de las muestras se realizó utilizando el difractómetro STOE modelo STADI del laboratorio de metalografías del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Universidad Técnica Federico Santa María. Para este análisis, se utilizaron muestras de 0,3 g, cuyos resultados se registran mediante una gráfica y se interpretan por picos que surgen de la línea de la gráfica que son característicos de cada uno de los compuestos que se encuentran presentes en la muestra analizada.

3.3.2. Espectrometría de absorción atómica

Se utilizó la espectroscopía de absorción atómica para cuantificar la concentración de plata en las muestras antes y después de la tostación, lo que proporcionó datos precisos sobre la volatilización de plata. Las muestras se preparan en forma líquida, lo que requiere de una etapa de digestión ácida para solubilizar los componentes metálicos y descomponer cualquier matriz o compuesto que pueda interferir con la medición. Los ácidos utilizados son: ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico y ácido fluorhídrico. Para este análisis, se utilizaron muestras de 0,5 g.

3.3.3. Fluorescencia de rayos X

Se empleó la fluorescencia de rayos X para analizar la composición química de las muestras y detectar la presencia de metales y otros elementos aparte de la plata. La muestra se ataca con rayos X de alta energía, que son producido por un tubo de rayos X. Estos rayos X impactan la muestra, lo que provoca la excitación de los electrones de los átomos presentes en la muestra. Los datos recopilados se comparan con los patrones conocidos de rayos X característicos de los elementos. A partir de esta comparación, se determina la composición elemental de la muestra y las concentraciones de cada elemento. Para este análisis, se utilizaron muestras de 5 g.

3.3.4. Software Match

Para identificar las especies en los difractogramas de polvo metalúrgico y de las muestras con mezcla carbón/polvo se ocupó el software Match, el cual compara el patrón de difracción de la muestra con una base de datos que contiene patrones de referencia para identificar las fases que están presentes.

El software tiene la capacidad de realizar un análisis semi-cuantitativo por medio del método de Rietveld. En base a este método se obtuvieron los porcentajes en peso de cada especie presente en los distintos difractogramas que se evaluaron en dicho software.

3.3.5. Software HSC Chemistry

Se utilizó el software HSC Chemistry para realizar cálculos termodinámicos que respaldaron y complementaron los resultados experimentales, brindando información valiosa sobre las reacciones y procesos involucrados.

3.3.6. Volatilización de plata

El porcentaje de volatilización de plata se obtuvo a partir de las cantidades en ppm (partes por millón) de plata inicial y final en cada muestra, utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de volatilización} = \frac{\text{Cantidad de plata}_i - \text{Cantidad de plata}_f}{\text{Cantidad de plata}_i} \times 100$$

Donde:

Cantidad de plata_i: es la concentración de plata en ppm en la muestra antes del proceso de tostación.

Cantidad de plata_f: es la concentración de plata en ppm en la muestra después del proceso de tostación.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se analizan los resultados experimentales obtenidos desde el trabajo en el laboratorio. Los análisis instrumentales de las muestras se llevaron a cabo en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Los resultados corresponden al análisis de plata, azufre, cobre y cloruros presentes en distintas pruebas. En éstas, se evaluó la volatilización de plata y posterior extracción de esta.

Los resultados se agrupan en tres categorías: proceso de tostación de polvo metalúrgico y concentrado de cobre, proceso de reducción carbotérmica y proceso de tostación de polvo metalúrgico con cloruro de calcio.

4.1. Proceso de tostación de polvo metalúrgico y concentrado de cobre

Reacciones en el proceso de tostación de polvo metalúrgico y concentrado de cobre

La enargita (Cu_3AsS_4) es parte de la composición mineralógica del concentrado de cobre. En el contexto de la extracción de plata, las reacciones más comunes entre Cu_3AsS_4 y la plata (Ag) son las siguientes:

Tabla 11. Lista de reacciones para el proceso de tostación de polvo metalúrgico/concentrado de cobre.

Reacción	
$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4(s) = 3\text{Cu}_2\text{S}(s) + \text{As}_2\text{S}_3(s) + \text{S}_2(g)$	(14)
$4\text{Cu}_3\text{AsS}_4(s) = 6\text{Cu}_2\text{S}(s) + \text{As}_4\text{S}_4(g) + 3\text{S}_2(g)$	(15)
$4\text{Cu}_3\text{AsS}_4(s) = 6\text{Cu}_2\text{S}(s) + \text{As}_4(g) + 5\text{S}_2(g)$	(16)
$\text{Cu}_3\text{AsS}_4(s) + 16\text{Ag}_2\text{O}(s) = 6\text{Cu}_2\text{S}(s) + 9\text{Ag}(s) + \text{As}_2\text{O}_3(s) + 2\text{SO}_2(g)$	(17)
$2\text{Cu}_3\text{AsS}_4(s) + 4\text{Ag}(s) + 9\text{O}_2(g) = 6\text{CuSO}_4(s) + 4\text{Ag}_2\text{S}(s) + 2\text{As}_2\text{O}_3(s)$	(18)
$\text{Cu}_3\text{AsS}_4(s) + 8\text{Ag}(s) + 5\text{O}_2(g) = 3\text{Cu}(s) + 2\text{Ag}_2\text{S}(s) + \text{As}_2\text{O}_3(s)$	(19)

El análisis de las ecuaciones (14) a la (19) indican espontaneidad a temperaturas superiores a 470 °C [3]. La ecuación (17) es la reacción más probable en ocurrir y como se observa, la plata no experimenta volatilización, sino que se transforma en plata metálica. Cabe destacar que, si bien estos resultados respaldan la formación de plata metálica, no descartan la posibilidad de volatilización de la plata. Por lo tanto, este hallazgo subraya la necesidad de llevar a cabo una validación experimental.

Resultados de tostación de polvo metalúrgico y concentrado de cobre

Al representar el concentrado de plata bajo las diferentes condiciones de temperatura de tostación, se obtiene el Gráfico 1. Los valores numéricos de los resultados de la gráfica están tabulados en la Tabla 16 en el Anexo 1.

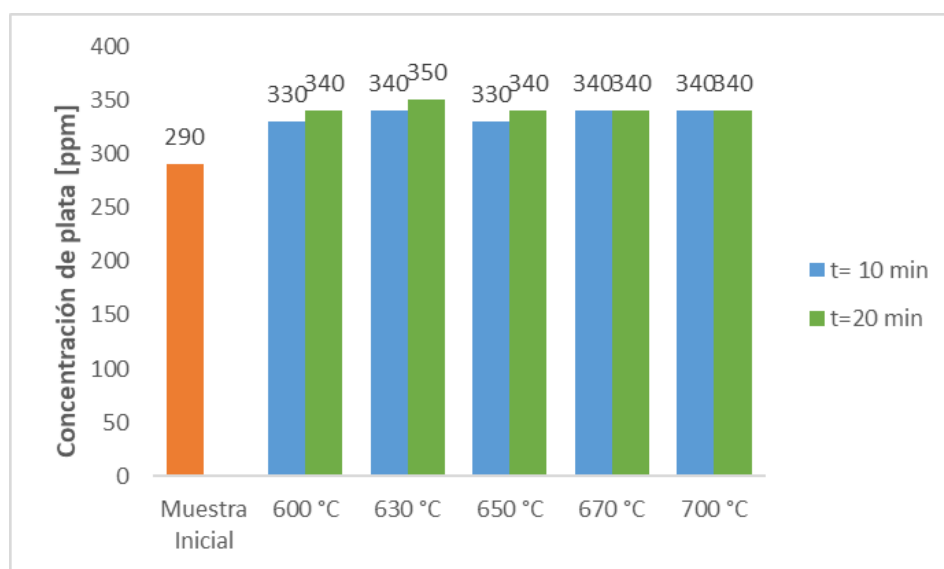


Gráfico 1. Concentración de plata en la mezcla polvo metalúrgico/concentrado de cobre a diferentes temperaturas de tostación.

Al analizar los resultados de las muestras, se evidencia un incremento en el nivel de concentración de plata en la mezcla de polvo metalúrgico/concentrado de cobre con la temperatura. Este gráfico indica que plata aumenta en el sólido en lugar de volatilizarse. Esto se explica por la volatilización de otros elementos presentes en la muestra (arsénico, azufre), lo que resulta en una disminución de la masa final del sólido y, como consecuencia, en un aumento relativo del contenido de plata en éste.

El balance de masa de los experimentos se muestra en la Tabla 12:

Tabla 12. Balance de masa de la tostación de polvo metalúrgico/concentrado de cobre.

T [°C]	Tiempo [min]	M inicial [g]	M final [g]	M volatilizada [g]	% volatilización
600	10	10,000	9,763	0,237	2,37
630	10	10,000	9,531	0,469	4,69
650	10	10,000	9,369	0,631	6,31
670	10	10,000	9,677	0,323	3,23
700	10	10,000	9,534	0,466	4,66
600	20	10,000	9,432	0,568	5,68
630	20	10,000	9,345	0,655	6,55
650	20	10,000	9,382	0,618	6,18
670	20	10,000	9,396	0,604	6,04
700	20	10,000	9,563	0,437	4,37

A partir de los datos presentados en la tabla, se confirma que efectivamente hubo una pérdida de masa. De acuerdo con la información descrita en los antecedentes bibliográficos, se sabe que el azufre y el arsénico son algunos de los elementos que experimentan una alta volatilización en este proceso. Por lo tanto, al llevar a cabo un análisis de FRX antes y después del proceso de tostación, se identificaron los elementos que experimentaron la mayor volatilización. En el Gráfico 2 se presenta la volatilización de arsénico para 10 y 20 minutos y en el Gráfico 3 se presentan los datos de volatilización de azufre para 10 y 20 minutos. Los valores numéricos de los resultados de ambas gráficas están tabulados en la Tabla 18 y Tabla 17 en el Anexo 1.

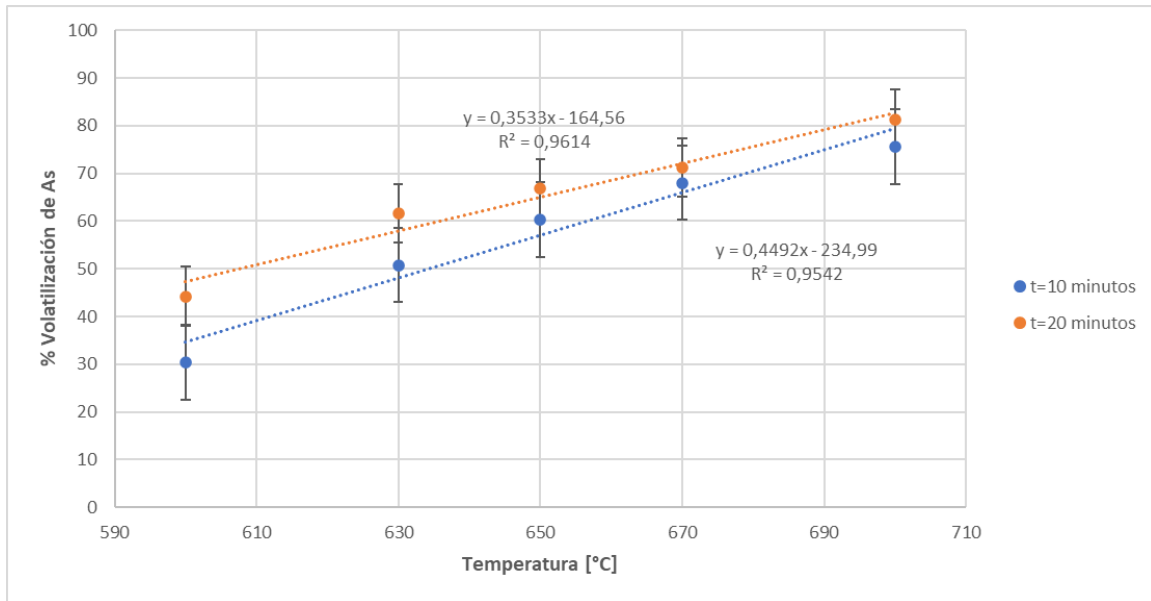


Gráfico 2. Porcentaje de volatilización de arsénico a 10 y 20 minutos.

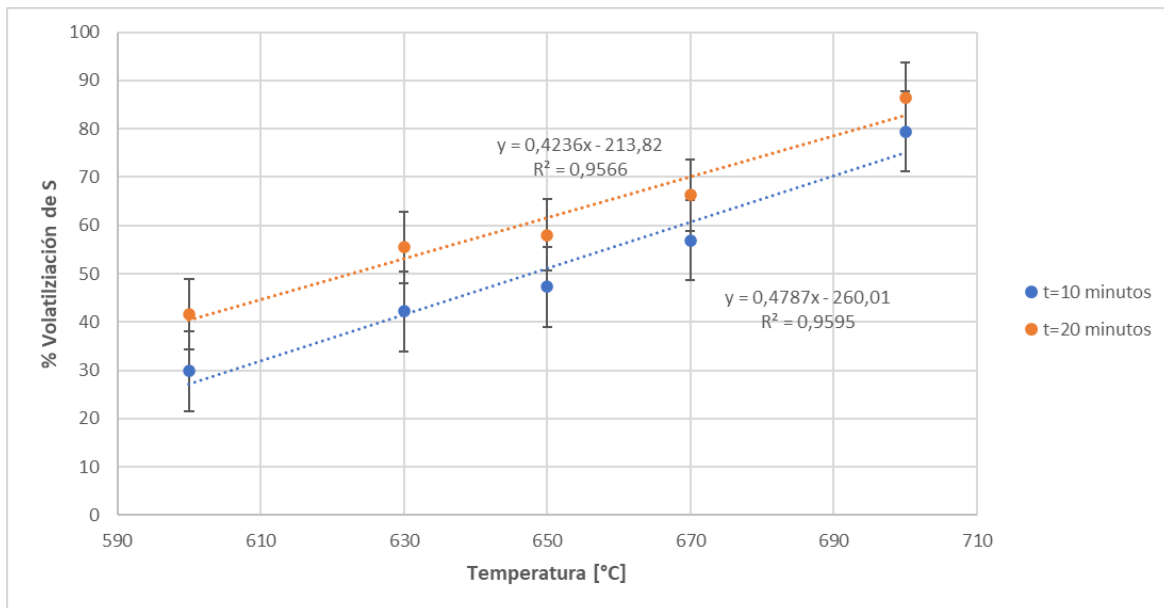


Gráfico 3. Porcentaje de volatilización de azufre a 10 y 20 minutos.

Los gráficos evidencian una volatilización significativa del arsénico y el azufre durante el proceso de tostación. Además, se observa que, un aumento en el tiempo de tostación se relaciona directamente con un incremento en el porcentaje de volatilización de estos elementos. Es importante señalar que, de acuerdo a la literatura [12], la volatilización de arsénico y azufre siguen un patrón lineal al

aumentar la temperatura, sin embargo, como se muestra en los gráficos, estos no siguen una tendencia lineal, sino que se observa un desvío que equivale al 5% de diferencia con respecto a la linealidad esperada. Esto se debe a factores como una distribución no uniforme de la temperatura dentro del horno de mufla o errores experimentales que generan una variación con respecto a las expectativas teóricas.

La calcina resultante de la tostación de polvo metalúrgico con concentrado de cobre, al no contener arsénico ni azufre, puede incorporarse de manera efectiva en el proceso de tostación del concentrado durante la fundición. Al tostar el concentrado para eliminar el arsénico, se introduce la calcina. Esta último actúa no solo como un agente reductor en el proceso de tostación, sino también como una medida adicional para reducir el contenido de arsénico en la mezcla. Este enfoque busca optimizar la eliminación de arsénico durante la etapa de tostación, contribuyendo así a mantener un equilibrio adecuado en los niveles de arsénico en el material tratado, permitiendo su retorno al proceso sin restricciones para posteriores etapas de producción.

4.2. Proceso de reducción carbotérmica

Reacciones en el proceso de reducción carbotérmica

A partir de las composiciones químicas de las fases del polvo metalúrgico, se analizó termodinámicamente la viabilidad de la reducción de carbono de los sulfatos y óxidos metálicos presentes. Después de ser mezcladas las partículas de carbón con el polvo metalúrgico, los sulfatos y óxidos metálicos obtienen las principales reacciones durante el proceso de reducción carbotérmica:

Tabla 13. Lista de reacciones para el proceso de reducción carbotérmica.

Reacción	
$Ag_2SO_4(s) + 2C(s) = 2Ag(s) + SO_2(g) + 2CO(g)$	(20)
$Ag_2O_2(s) + 2C(s) = 2Ag(s) + 2CO(g)$	(21)
$Ag_2O(s) + C(s) = 2Ag(s) + CO(g)$	(22)
$AgO(s) + C(s) = Ag(s) + CO(g)$	(23)
$CuSO_4(s) + 2C(s) = Cu(s) + SO_2(g) + 2CO(g)$	(24)
$CuO(s) + C(s) = Cu(s) + CO(g)$	(25)
$PbSO_4(s) + 2C(s) = Pb(s) + SO_2(g) + 2CO(g)$	(26)
$PbO(s) + C(s) = Pb(s) + CO(g)$	(27)

El Gráfico 4 muestra la relación entre las energías libres de Gibbs de las ecuaciones (20) a la (27) a diferentes temperaturas de reducción. Esto proporciona información teórica para el proceso de reducción carbotérmica. Se enfocó el estudio de la energía libre de Gibbs de las primeras cuatro reacciones debido a que estas incluyen el elemento plata, que es de particular interés en este contexto.

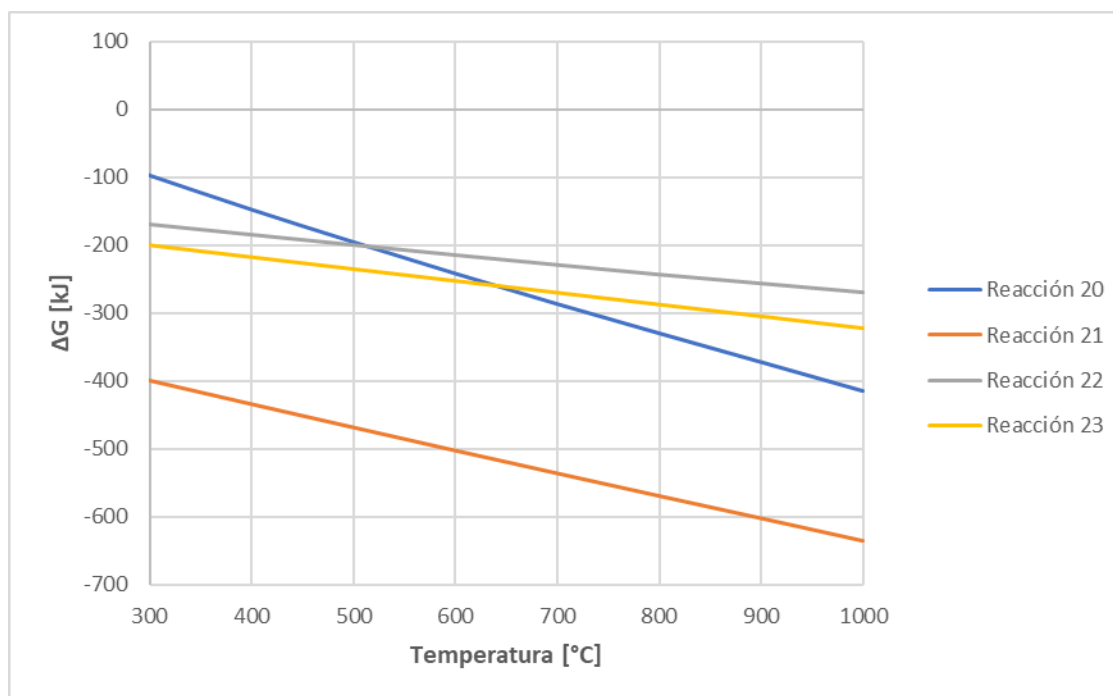


Gráfico 4. Energía libre de Gibbs de las reacciones (20) a la (27) a diferentes temperaturas.

Del gráfico es importante destacar que, todas las reacciones muestran valores negativos de energía libre de Gibbs, lo que indica que son procesos termodinámicamente favorables. Por ejemplo, a una temperatura de 600 °C, todas las reacciones pueden llevarse a cabo espontáneamente. Sin embargo, se observa que la reacción (21) tiende a un valor más negativo en comparación con las demás reacciones a la misma temperatura de reducción, esto significa que el compuesto Ag_2O_2 tiene una mayor tendencia a la reducción.

Resultados de reducción carbotérmica

Los resultados de las pruebas de reducción carbotérmica se presentan de manera gráfica en el Gráfico 5, cuyos valores numéricos de los resultados de la gráfica están tabulados en la Tabla 19 del Anexo 2.

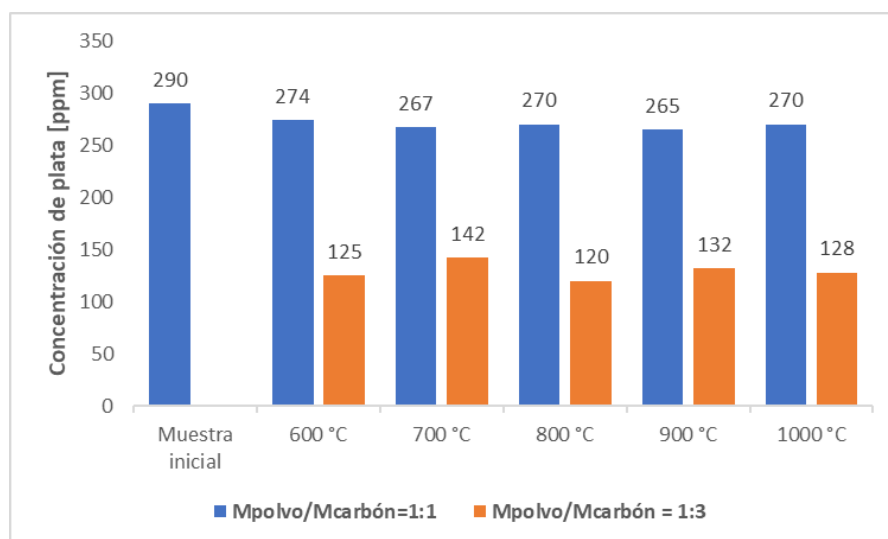


Gráfico 5. Concentración de plata en mezcla polvo metalúrgico/carbón a diferentes temperaturas de tostación.

Los resultados obtenidos a través de espectroscopía de absorción atómica (EAA) revelaron que, al cuantificar la cantidad de plata, no se observaron cambios significativos a medida que la temperatura de reducción aumentaba en ninguno de los dos conjuntos de muestras. Esto confirma que la plata contenida en los polvos metalúrgicos no experimentó volatilización por el proceso de reducción carbotérmica.

Además, se observa un incremento en la concentración de plata en la mezcla polvo metalúrgico/carbón de proporción 1:3 con la temperatura. Esto se atribuye al papel del carbón en esta proporción, ya que actúa como un agente reductor, lo que facilita la reducción tanto de los compuestos de plata como de otros elementos presentes en la muestra. Esto da como resultado, su volatilización y una disminución en la masa final del sólido, lo que, a su vez, aumenta el contenido de plata en éste.

No obstante, mediante un análisis de difracción de rayos X (DRX) y posterior análisis utilizando el software Match, se lograron identificar las fases presentes tanto antes como después del proceso de reducción carbotérmica. Antes de la reducción carbotérmica, la plata se encontraba en forma de óxido y sulfato, presentándose en diferentes formas como AgO , Ag_2O , $\text{Ag}_2\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$, como se muestra en la Figura 9. Después del proceso de reducción carbotérmica, se forma un complejo multifásico de plata, plomo, cobre y antimonio como se muestra en la Figura 10.

Sin embargo, para lograr una eficiente separación de estos metales, se requiere de un paso adicional en el proceso. Se puede recuperar plata utilizando los mismos métodos empleados para la recuperación de plata y oro en la industria minera. La calcina entra en el proceso de electroobtención, desde donde se disuelve en un electrolito adecuado, el cual puede ser nitrato de plata, se selecciona un electrodo para la electrodeposición de plata y se implementa un sistema de celda electroquímica, de forma que la plata se deposite en el cátodo.

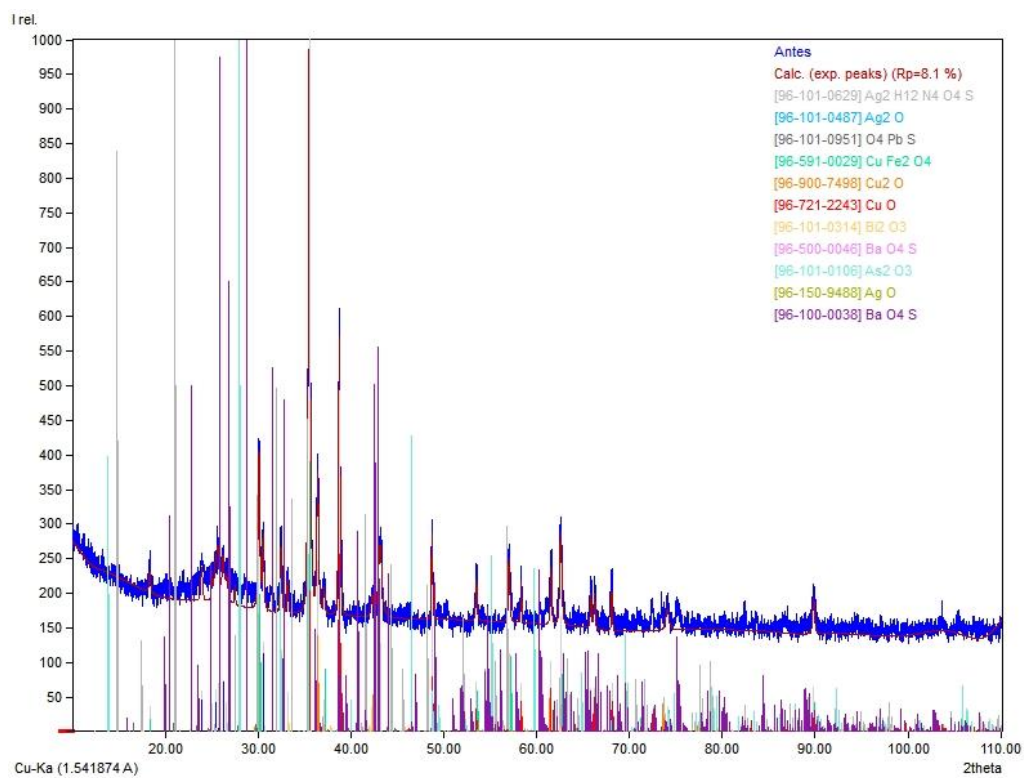


Figura 9. Difractograma analizado por Match antes de la reducción carbotérmica.

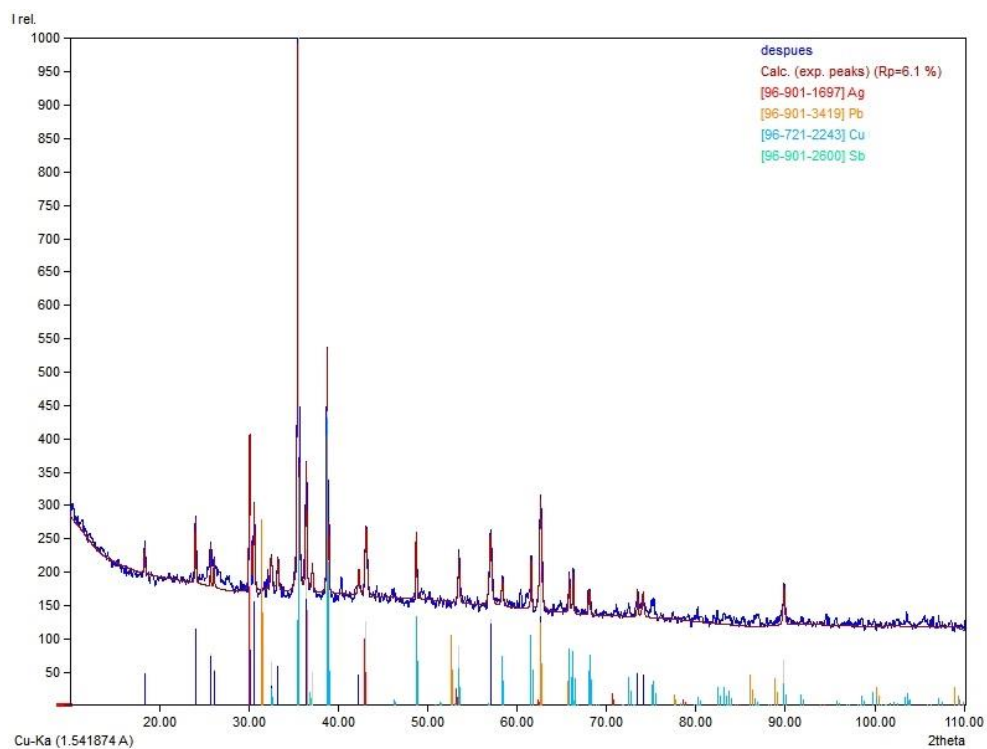


Figura 10. Difractograma analizado por Match después de la reducción carbotérmica.

4.3. Proceso de tostación de polvo metalúrgico con cloruro de calcio

Reacciones en el proceso de tostación de polvo metalúrgico con cloruro de calcio

En el proceso de tostación por cloración a altas temperaturas, el cloruro de calcio se descompone para producir cloro gaseoso en presencia de O_2 . La Tabla 14 muestra la lista de reacciones para el proceso de tostación de polvo metalúrgico/cloruro de calcio.

Tabla 14. Lista de reacciones para el proceso de tostación de polvo metalúrgico/cloruro de calcio.

Reacción	
$CaCl_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CaO(s) + Cl_2(g)$	(28)
$CaCl_2(s) + SiO_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CaSiO_3(s) + Cl_2(g)$	(29)
$CaCl_2(s) + Fe_2O_3(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CaFe_2O_4(s) + Cl_2(g)$	(30)
$CaCl_2(s) + \frac{2}{3}Fe_3O_4(s) + \frac{2}{3}O_2(g) = CaFe_2O_4(s) + Cl_2(g)$	(31)
$CaCl_2(s) + Ag_2SO_4 = 2AgCl(s) + CaSO_4(s)$	(32)
$CaCl_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CaO(s) + Cl_2(g)$	(33)
$2Ag(s) + Cl_2(g) = 2AgCl(g)$	(34)
$SiO_2(s) + CaO(s) = CaSiO_3(s)$	(35)
$CaCl_2(s) + Ag_2O(s) = 2AgCl(s) + CaO(s)$	(36)
$\frac{1}{3}Fe_2O_3(s) + Cl_2(g) = \frac{2}{3}FeCl_3(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$	(37)
$\frac{2}{9}Fe_3O_4(s) + Cl_2(g) = \frac{2}{3}FeCl_3(s) + \frac{4}{9}O_2(g)$	(38)
$\frac{1}{2}SiO_2(s) + Cl_2(g) = \frac{1}{2}SiCl_4(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$	(39)

El Gráfico 6 muestra la relación entre las energías libres de Gibbs de las reacciones (28) a la (39). Los cálculos se realizaron utilizando el software HSC, además, debido a que $CaFe_2O_4$ no está en la base del programa este se debió incluir manualmente.

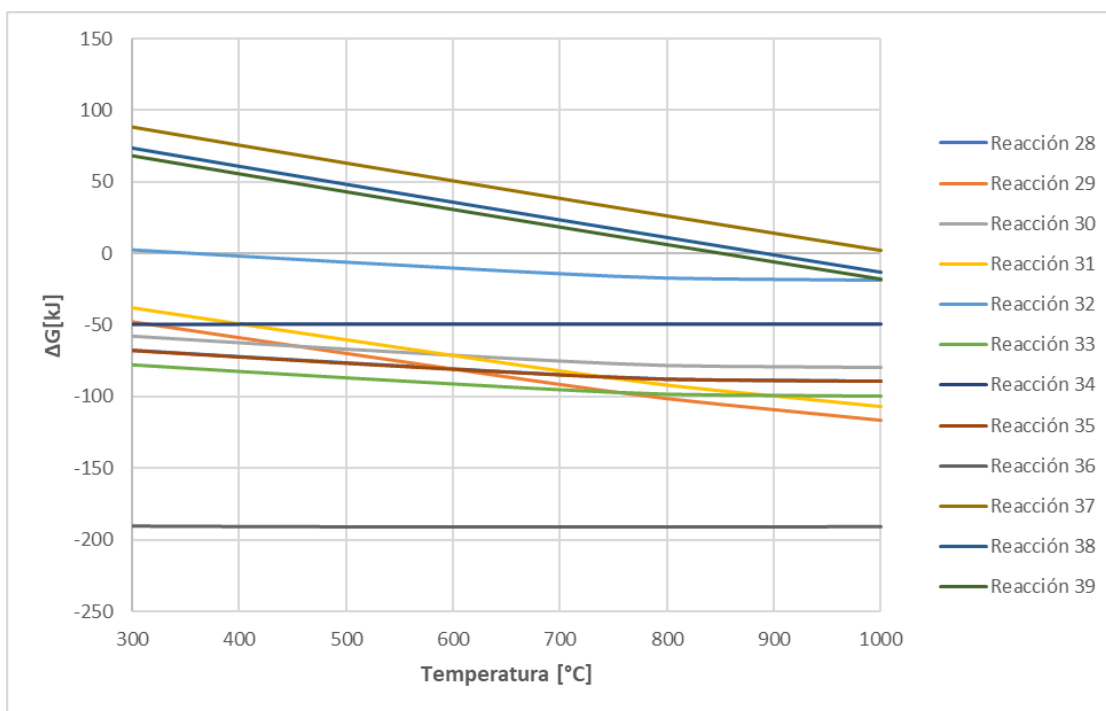


Gráfico 6. Energía libre de Gibbs de las reacciones (28) a la (39) a diferentes temperaturas.

Del gráfico se observa que todas las reacciones con cloruro de calcio muestran valores negativos de energía libre de Gibbs, lo que indica que son procesos termodinámicamente favorables. Por ejemplo, a una temperatura de 600 $^{\circ}\text{C}$, las reacciones (28) a la (36) pueden llevarse a cabo espontáneamente. Sin embargo, se observa que la reacción (36) tiende a un valor más negativo en comparación con las demás reacciones a la misma temperatura, esto significa que el compuesto Ag_2O tiende a experimentar una mayor espontaneidad cuando se combina con cloruro de calcio.

Resultados de tostación con cloruro de calcio

Los resultados del efecto de la cantidad de CaCl_2 como reactivo sobre la volatilización de plata se presentan en el Gráfico 7. Los valores numéricos de los resultados de la gráfica están tabulados en la Tabla 20 en el Anexo 3.

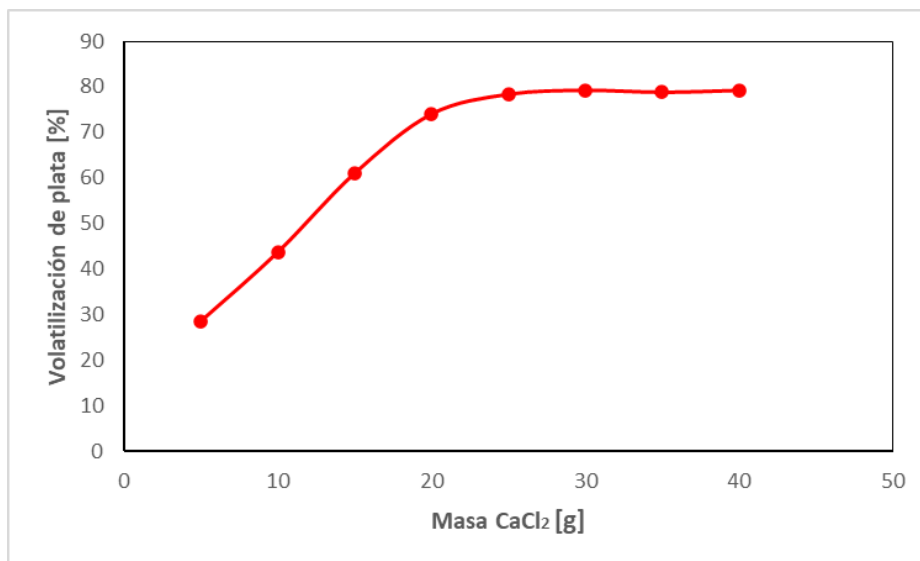


Gráfico 7. Efecto de agregar CaCl_2 como reactivo en la volatilización de plata.

En este gráfico, se observa que el porcentaje de volatilización de plata aumenta a medida que se incrementa la cantidad de cloruro de calcio en las condiciones experimentales específicas, es decir, a una temperatura de tostación de 650°C y un tiempo de tostación de 20 minutos. No obstante, se aprecia que una vez que la cantidad de cloruro de calcio supera los 25 gramos, la volatilización de plata se mantiene constante. Este comportamiento refleja un punto de saturación en el que la adición de cloruro de calcio no influye en la volatilización de plata. Este fenómeno se debe principalmente a que la altura de la mezcla en el reactor excede la zona donde el perfil de temperatura del horno alcanza niveles más elevados.

Luego, el efecto de la temperatura en la volatilización de plata se muestra en el Gráfico 8. Los valores numéricos de los resultados de la gráfica están tabulados en la Tabla 21 en el Anexo 3.

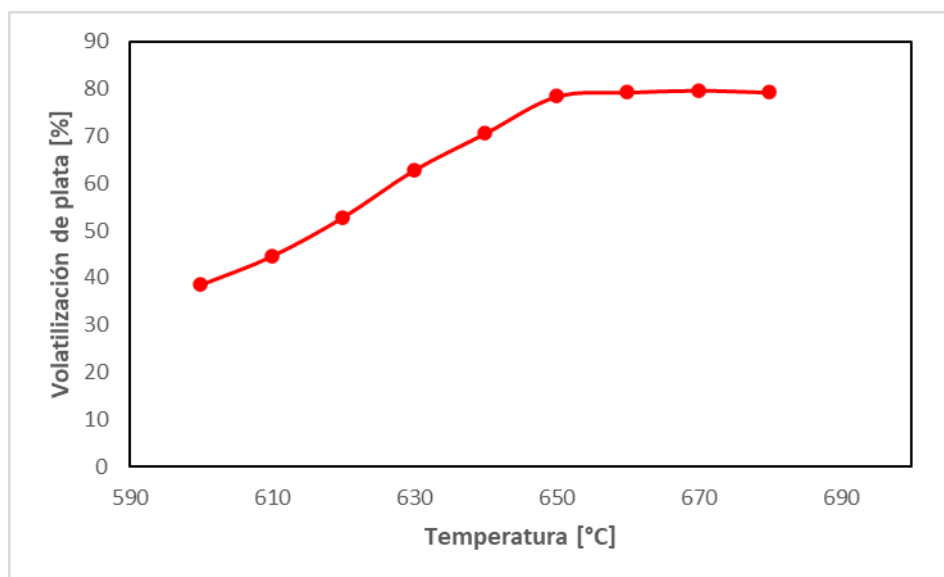


Gráfico 8. Efecto de la temperatura en la volatilización de plata.

En el gráfico se observa que el porcentaje de volatilización de plata aumenta gradualmente a medida que la temperatura se incrementa hasta alcanzar los 650°C. Sin embargo, es importante destacar que, a partir de esta temperatura, no se observa un aumento adicional en la volatilización más allá de los 650 °C. El comportamiento observado en el gráfico sugiere que factores como la tasa de volatilización y la sinterización de los óxidos de cloruro influyan en la efectividad de la reacción a temperaturas superiores a 650 °C. La tasa de volatilización del cloruro de calcio limita la efectividad de la reacción de plata y, además, es importante considerar la sinterización de los óxidos de cloruro presentes, lo que provoca la unión de partículas dentro del reactor. Este proceso de sinterización resulta en que las partículas no puedan salir eficazmente a través del conducto de gases, lo que limita aún más la volatilización de la plata a esa temperatura.

Una vez lograda la volatilización de la plata, surgió la necesidad de capturarla en los conductos de salida de gases. Dado que la plata emerge en forma de cloruro de plata y su punto de solidificación es de 455°C, era crucial asegurarse de que se capturara antes de que la temperatura descendiera bajo este nivel. Para abordar esto, se incorporó fibra de vidrio en el conducto del reactor, con la finalidad de retener el cloruro de plata, tal como se aprecia en la Figura 11 y Figura 12.

Una vez realizado esto, se procedió a analizar por FRX la cantidad de plata en el material retenedor. Los resultados de este análisis se muestran en el Gráfico 9, cuyos datos se detallan en la Tabla 22 en el Anexo 3.



Figura 11. Fibra de vidrio contenida en el interior del reactor antes del proceso de tostación.



Figura 12. Fibra de vidrio posterior al proceso de tostación.

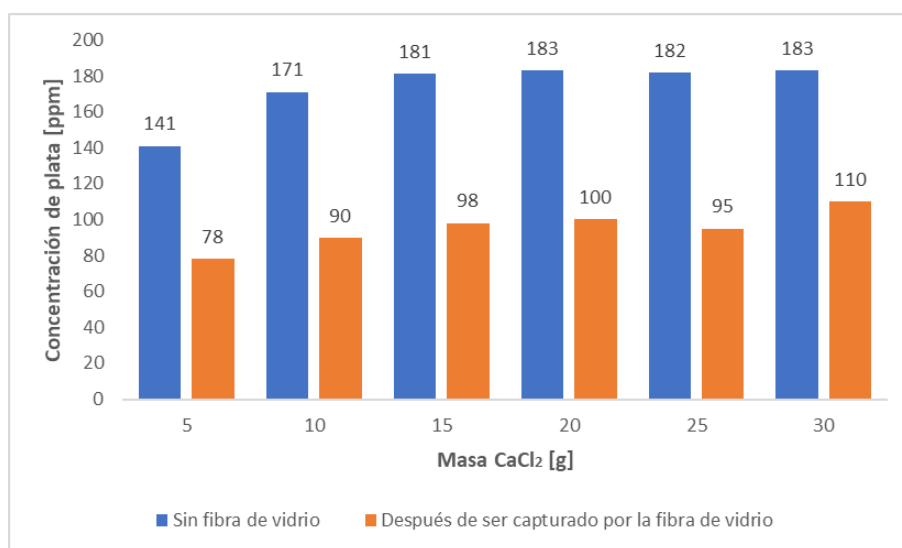


Gráfico 9. Concentración de plata antes y después de ser capturado por la fibra de vidrio.

En relación a los resultados presentados en el gráfico, se observa la presencia de concentración de plata en la fibra de vidrio, respaldando la factibilidad de extracción de plata. Además, se realizó un balance de masa para determinar cuánta plata fue

efectivamente capturada por la fibra de vidrio en comparación con la cantidad inicial presente en la muestra.

El balance de masa de la plata sin la fibra de vidrio (C(Ag) inicial) y después de ser capturado por la fibra de vidrio (C(Ag)final) se muestra en la Tabla 15:

Tabla 15. Balance de masa de la concentración de plata durante el proceso de extracción de esta.

Masa CaCl₂	C(Ag) inicial [g]	C(Ag) final [g]	Pérdida C(Ag) [g]	% Ag desprendida
5	2,020	0,860	1,160	57
10	3,525	1,913	1,612	46
15	5,130	2,601	2,529	49
20	6,335	3,428	2,907	46
25	7,320	3,917	3,403	46
30	8,190	4,176	4,014	49
35	9,150	5,365	3,785	41

A partir de los datos presentados en la tabla, se puede observar que entre un 41 y 57% del contenido de plata fue desprendida durante el proceso de tostación, sin lograr ser capturada por la fibra de vidrio. Estas pérdidas observadas son atribuibles a diversos factores. Por un lado, las superficies del reactor y el reducido tamaño de las muestras contribuyen a que una parte de la plata quede retenida en las paredes del reactor en lugar de ser recolectadas en la fibra de vidrio. Por otro lado, se debe considerar la volatilización de ciertas partículas que no fueron capturadas por la fibra de vidrio saliendo del reactor, lo que también contribuye a las pérdidas observadas en el proceso de tostación.

La separación de la plata del cloruro de plata se puede lograr mediante un proceso de reducción utilizando zinc [13]. Se mezcla zinc en polvo con ácido clorhídrico para formar una mezcla. Posteriormente, se agrega el cloruro de plata a la mezcla, cuya interacción resultante da como resultado la liberación de gas hidrógeno y la formación de cloruro de zinc. A través de este proceso, la plata se reduce, formando plata sólida. Este sólido, es necesario someterlo a un procedimiento de lavado y filtrado para eliminar el cloruro de zinc restante.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

Este trabajo experimental ha aportado una comprensión más profunda sobre la extracción de plata a partir de polvos metalúrgicos utilizando tres métodos de tostación. Los métodos de tostación analizados incluyeron el uso de concentrado de cobre con alto contenido de arsénico, la reducción carbotérmica y la tostación con cloruro de calcio como reactivo. A pesar de que estos métodos demostraron ser efectivos en la extracción de plata en otros contextos, este estudio reveló que su eficacia puede variar significativamente cuando se aplican a polvos metalúrgicos. Este trabajo proporcionó una valiosa perspectiva sobre la viabilidad de estos métodos para la extracción de plata a partir de polvos metalúrgicos y arrojó luz sobre los desafíos específicos asociados con este proceso.

Con respecto a la tostación con concentrado de cobre, se observó la formación de plata en lugar de su volatilización. Esto se debió a la volatilización de otros elementos presentes en la muestra, lo que redujo la masa final y aumentó la concentración de plata en la muestra. Este hallazgo concluye que este método puede ser ineficaz para la extracción de plata de polvos metalúrgicos. Sin embargo, la incorporación de la calcina obtenida en este proceso al concentrado que se alimenta en una fundición se planteó como una estrategia integral para abordar la presencia de arsénico en el material de alimentación.

La reducción carbotérmica reveló cambios en la composición de los polvos metalúrgicos, con la presencia de un complejo multifásico de plata, plomo, cobre y antimonio. Esto indica que la reducción carbotérmica podría ser una opción viable para la recuperación de plata, aunque se requiere un proceso adicional para separar la plata de manera eficiente.

La tostación con cloruro de calcio mostró que, a temperaturas de 650°C y un tiempo de 20 minutos, la volatilización de plata aumentó con la cantidad de cloruro de calcio, alcanzando un máximo del 79% de volatilización de plata. Esto indicó que el cloruro de calcio desempeña un papel fundamental en la liberación de plata de los

polvos metalúrgicos durante el proceso de tostación. Sin embargo, una vez que la cantidad de cloruro de calcio superó los 25 gramos, la volatilización de plata se mantuvo constante, indicando un punto de saturación. También se evaluó el efecto de la temperatura en la tostación con cloruro de calcio y se observó que, más allá de los 650°C, el cloruro de calcio limita la efectividad de la reacción de plata, lo que impide un aumento adicional en la volatilización.

La utilización de fibra de vidrio en el conducto del reactor se reveló como una estrategia efectiva para la captura del cloruro de plata. La solidificación del cloruro de plata ocurre a 455 °C, y la fibra de vidrio permitió retener eficazmente esta sustancia antes de que la temperatura descendiera por debajo de este punto crítico. Además, estudios adicionales revelan que la separación de la plata del cloruro de plata se puede lograr mediante un proceso de reducción utilizando zinc.

5.2. Recomendaciones

Los resultados obtenidos en este trabajo subrayan la importancia de seleccionar cuidadosamente el método de tostación en función de la naturaleza de los polvos metalúrgicos y de los objetivos de extracción de plata. Además, se destacan las complejidades y desafíos asociados con la extracción de plata de estos materiales, especialmente en lo que respecta a la presencia de elementos indeseados, como el arsénico. Por lo tanto, se sugiere que futuras investigaciones aborden la optimización de estos procesos, exploren otros reactivos y consideren el impacto ambiental.

Como recomendación y con el fin de reducir las pérdidas de plata, es esencial considerar posibles mejoras en el proceso de tostación de polvo metalúrgico con cloruro de calcio y su captura. Esto podría incluir ajustes en las condiciones de tostación, la elección de reactantes o la modificación de la fibra de vidrio o su disposición en el reactor.

Con respecto a la reducción carbotérmica, se recomienda continuar la investigación con el objetivo de desarrollar y optimizar un proceso eficiente de separación de metales a partir de la plata metálica obtenida. Esto implicaría explorar métodos de separación selectivos que permitan recuperar eficazmente la plata metálica.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- [1] C. C. d. C. «Nota del Mercado de la Plata,» Santiago, 2021.
- [2] V. S. Aramburú Rojas, «Biblioteca Central Pedro Zulen,» Lima, 2000.
- [3] H. Henao, I. Paredes, R. Díaz y J. Ortiz, «Pyrometallurgical Removal of Arsenic from Electrostatic Precipitators Dusts of Copper Smelting,» Valparaíso, 2021.
- [4] X. Wen, P. Dai, J. Wang, L. Guo y Z. Guo, «An environmentally-friendly method to recover silver, copper and lead from copper anode slime by carbothermal reduction and super-gravity,» China, 2022.
- [5] H. Li, A. Ma, C. Srinivasakannan, L. Zhang, S. Li y S. Yin, «Investigation on the recovery of gold and silver from cyanide tailings,» China, 2018.
- [6] I. «INCHEM,» 2002. [En línea]. Available: <https://inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad44.htm#6.0>.
- [7] M. e. I. «Minería en línea,» 25 marzo 2022. [En línea]. Available: https://mineriaenlinea.com/rocas_y_minerales/plata/.
- [8] M. c. g. «Memoria chilena Biblioteca Nacional de Chile,» 2022. [En línea]. Available: <http://www.memoriachilena.gob.cl/602/w3-article-92801.html>.
- [9] T. S. I. «The Silver Institute,» 2021. [En línea]. Available: <https://www.silverinstitute.org/mine-production/>.
- [10] K. «KGHM,» 2022. [En línea]. Available: <https://kg hm.com/es/sobre-nosotros/nuestro-sector/mercado-de-la-plata>.
- [11] e. «ecometales,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.ecometales.cl/operaciones-y-proyectos/abatimiento-de-arsenico-como-eskorodita-aaa>.
- [12] H. Henao, I. Paredes, R. Díaz y J. Ortiz, «Characterization and Pyrometallurgical Removal of Arsenic from Copper Concentrate Roasting Dust,» Valparaíso, Chile, 2021.

- [13] D. Turan, N. Toro, S. Assemi y R. Nadirov, «Selective Hydrochloric Acid Leaching of Zinc, Lead and Silver from Mechanically Activated Zinc Plant Residue,» 2022.
- [14] S. «SilverPrice,» 2021. [En línea]. Available: <https://silverprice.org/silver-price-history.html>.
- [15] X. Li, D. Liu, J. Wang y J. Song, «Selective removal of arsenic from arsenic-containing copper dust by low-temperature carbothermal reduction,» China, 2018.
- [16] T. Shi, J. He, R. Zhu, B. Yang y B. Xu, «Arsenic removal from arsenic-containing copper dust by vacuum carbothermal reduction-vulcanization roasting,» China, 2021.
- [17] M. T. «Mining Technology,» 30 mayo 2022. [En línea]. Available: <https://www.mining-technology.com/comment/global-silver-production/>.

CAPÍTULO 7. ANEXOS

Anexo 1. Información adicional del experimento de tostación de polvo/concentrado con alta concentración de arsénico

Tabla 16. Resultados de la tostación con concentrado de cobre.

N° Muestra	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	S [%]	Ag [%]	Ag [ppm]
0	0	0	15,33	0,029	290
1	600	10	11,24	0,033	330
2	630	10	9,13	0,034	340
3	650	10	7,37	0,035	350
4	670	10	6,90	0,034	340
5	700	10	5,86	0,034	340
6	600	20	9,27	0,034	340
7	630	20	7,91	0,035	350
8	650	20	6,60	0,034	340
9	670	20	5,77	0,034	340
10	700	20	4,85	0,034	340

Tabla 17. Análisis FRX de los elementos con mayor volatilización obtenidos antes y después de la tostación a 10 minutos.

Elemento	As	S	% volatilización As	% volatilización S
Temperatura	% en peso inicial	% en peso final		
600	3,167	10,754	30,33	29,83
630	2,146	8,856	52,79	42,22
650	1,666	8,393	63,35	45,24
670	1,453	6,601	68,04	56,94
700	1,112	3,146	75,54	79,47

Tabla 18. Análisis FRX de los elementos con mayor % de volatilización obtenidos antes y después de la tostación a 20 minutos.

Elemento	As	S	% volatilización As	% volatilización S
Temperatura	% en peso inicial	% en peso final		
600	2,535	8,953	44,24	41,58
630	1,744	6,830	61,64	55,44
650	1,506	6,433	66,87	58,03
670	1,306	6,247	71,27	59,24
700	0,847	2,085	81,37	86,40

Anexo 2. Información adicional del experimento de reducción carbotérmica

Tabla 19. Resultados de la reducción carbotérmica.

N° Muestra	Masa Polvo [g]	Masa Carbón [g]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Ag [ppm]
1	5	5	600	100	264
2	2,5	7,5	600	100	125
3	5	5	700	100	257
4	2,5	7,5	700	100	152
5	5	5	800	100	280
6	2,5	7,5	800	100	120
7	5	5	900	100	210
8	2,5	7,5	900	100	180
9	5	5	1000	100	320
10	2,5	7,5	1000	100	200

Anexo 3. Información adicional del experimento de tostación de polvo/cloruro de calcio

Tabla 20. Resultados de la tostación con cloruro de calcio a 650°C y 20 minutos.

N° Muestra	Masa Polvo [g]	Masa CaCl ₂ [g]	Ag [ppm]	% de volatilización Ag
1	10	5	165	28,57
2	10	10	130	43,72
3	10	15	90	61,04
4	10	20	60	74,03
5	10	25	50	78,35
6	10	30	48	79,22
7	10	35	49	78,79
8	10	40	48	79,22

Tabla 21. Resultados de la tostación con cloruro de calcio a diferentes temperaturas.

N° Muestra	Temperatura [°C]	Masa Polvo [g]	Masa CaCl ₂ [g]	Ag [ppm]	% de volatilización
1	600	10	25	142	38,53
2	610	10	25	128	44,59
3	620	10	25	109	52,81
4	630	10	25	86	62,77
5	640	10	25	68	70,56
6	650	10	25	50	78,36
7	660	10	25	48	79,22
8	670	10	25	47	79,65
9	680	10	25	48	79,22

Tabla 22. Resultados de la concentración de plata y cloruro por análisis FRX posterior a la extracción.

N° Muestra	Masa Polvo [g]	Masa CaCl ₂ [g]	Ag [ppm]	Cloruro [g/L]
1	10	5	37	30
2	10	10	44	25
3	10	15	78	29
4	10	20	90	29
5	10	25	98	25
6	10	30	100	29
7	10	35	95	22
8	10	40	110	27