

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAISO
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO CIVIL
EN METALURGIA EXTRACTIVA

**RECUPERACION DE Mo DESDE ESCORIAS DE
FUNDICION DE Cu.**

Matías Acuña Iver

Profesor Guía:
Horacio Aros Meneses

2012

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que estuvieron conmigo, no únicamente en el ámbito académico si no también en los buenos y malos momentos, en los cuales pude cumplir con mis deseos ser un profesional.

En especial a mi Familia por darme el apoyo y la ayuda para poder estudiar en la Universidad, y obviamente agradecer a mi papá Walter Acuña (Q.E.P.D.), por apoyarme siempre y hacerme una persona bien fuerte. También agradecer la compañía en todos estos años a mis amigos y compañeros por estar siempre y apoyarme en las dificultades que me puso la vida.

Finalmente, a la División El Teniente (especialmente a Marcelo Bustos) y la Gerencia de Planta por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo, y a mi profesor guía por su seguimiento y responsabilidad en mi tema de memoria.

Gracias a todos,

Matías Patricio Acuña Iver

Resumen

Este proyecto, “Recuperación de Mo desde escorias de fundición de Cu” para Codelco Chile- División El Teniente, se realizó en la Gerencia de Planta Colon Bajo, en el Laboratorio de Metalurgia, como también en las dependencias de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, en los laboratorios pertenecientes a la Escuela de Ingeniería Química y Metalurgia, este trabajo de título tiene como objetivo realizar un procedimiento factible para la recuperación y obtención de un producto comercial de Mo desde las escorias de fundición que son producto de la molienda y alimentación a la flotación de Colon. Estableciendo teóricamente un procedimiento a escala laboratorio.

Después de analizar diversas alternativas, se determinó revisar la factibilidad de este trabajo vía Lixiviación Ácida, pero estaba la componente de solubilidad ya que el Fe consumía todo el ácido ocupado en lixiviación, por lo que se decidió transformar la magnetita en la escoria a hematita con una tostación previo curado ácido, disminuyendo la cinética del Fe, pasando de extraer un 83% inicialmente a extraer un 5%, pudiendo así poder extraer alrededor de un 67% de Mo y un 70% de Cu contenido en la Escoria. Posterior a esto se trabajó con técnicas para concentrar la solución en Mo, llegando a utilizar resinas de intercambio iónico, específicamente la LEWATIT MP62 con la cual se tuvieron buenos resultados extrayendo 98% del Mo contenido en la solución de lixiviación (PLS), y finalmente una acidificación con ácido nítrico, para la producción de un Molibdato de amonio precipitado por variación de pH.

Posteriormente de haber obtenido resultados positivos en las pruebas de laboratorio, se tomaron las condiciones de la planta de El Teniente, con un flujo de 200 ton/h de escoria, pudiendo producir alrededor de 2300 ton de Mo como producto comercial al año.

Finalmente se estimó la inversión de la planta, que sería de 39.730.000 US\$, considerando Terreno, equipos y puesta en marcha. Este proyecto se evaluó a 10 años, con una tasa de descuento de 8% y considerando un precio de venta de Mo

de 18 US\$/lb. Se obtuvo un V.A.N. de 103.000.000 US\$ y un T.I.R. de 53%. Además de aumentar la producción de Mo de la División en un 40% y la de Codelco en un 10%.

INDICE

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Actualidad de la situación.	2
Capítulo 2. Marco Teórico.....	4
2.1. MERCADO DEL Mo. [4].....	5
2.1.1 MERCADO INTERNACIONAL.....	5
2.1.2 MERCADO DEL Mo EN CHILE.[4]	9
2.2 APLICACIONES INDUSTRIALES Y COMERCIALES DEL Mo.....	11
2.2.1 Mo METÁLICO EN ALEACIONES.....	12
2.3 ANTECEDENTES GENERALES DE LA EMPRESA.[1].....	13
2.3.1 Descripción General de la Empresa	13
2.3.2 PROCESO GENERAL EL TENIENTE.....	14
Capítulo 3. Planteamiento del Tema.	19
3.1 DEFINICION DEL PROBLEMA	20
3.2 DEFINICION DE OBJETIVOS	20
3.2.1 OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO	20
3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
Capítulo 4. Estado de Arte.	21
4.1 CONTEXTO HISTORICO DE LAS ESCORIAS EN CHILE.	22
4.2 ESTADO DEL ARTE	23
4.2.1 ESTADO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL.....	23
4.2.2 PROCESO KENNEKOTT.[6]	23
4.2.3 ESTUDIOS REALIZADOS POR SR. WILKOMIRSKY. [11].....	24
4.3 Caracterización de las Escorias de la fundición Caletones.	25
4.4 CURADO ACIDO.....	27
4.5 LIXIVIACION METALES	28
4.5.1 LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN	28
4.6 INTERCAMBIO IONICO	29
4.6.1 INTERCAMBIO IÓNICO EN LECHO FIJO	30
4.6.2 DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE LA RESINA.....	32

4.7	PRECIPITACIÓN DE SOLUCIONES AMONIACALES DE Mo.....	34
4.7.1	Precipitación de molibdatos de amonio hidratados.	34
4.7.2	Formación de Molibdatos de Amonio.....	35
4.7.3	OBTENCION DE MOLIBDATOS DE AMONIO.	36
Capitulo 5. Preparación Pruebas Preliminares para recuperación de Mo.....		37
5.1	Pruebas Preliminares.	38
5.1.1	CÁLCULO DE LA HUMEDAD DE LA PULPA.....	38
5.1.2	ROLEO Y CUARTEO DE LA ESCORIA.	38
5.1.3	CLASIFICACION EN MUESTRAS DE 1 KG.....	38
5.2	PREPARACION DE EQUIPOS	39
5.2.1	REACTOR DE LIXIVIACIÓN.	40
5.2.2	TAMBOR AGLOMERADOR PARA CURADO ÁCIDO.	40
5.2.3	MUFLA PARA LA TOSTACION DE ESCORIAS.....	40
5.3	PROCEDIMIENTO GENERAL.....	41
5.3.1	LIXIVIACIÓN DIRECTA EN MEDIO ALCALINO.	42
5.3.2	LIXIVIACIÓN DIRECTA EN MEDIO ACIDO USANDO H ₂ SO ₄	43
5.3.3	CURADO ACIDO + LIXIVIACIÓN EN MEDIO ACIDO USANDO H ₂ SO ₄	43
5.3.4	CURADO ACIDO + TOSTACION + LIXIVIACIÓN ACIDA.....	44
Capitulo 6. Pruebas Preliminares.....		46
6.1	PRUEBAS DE LIXIVIACION DIRECTA EN MEDIO ALCALINO.	48
6.2	PRUEBAS DE LIXIVIACION DIRECTA EN MEDIO ACIDO.....	50
6.3	PRUEBAS DE CURADO ACIDO Y LIXIVIACION EN MEDIO ACIDO.	53
6.4	PRUEBAS DE CURADO ACIDO, TOSTACION Y LIXIVIACION EN MEDIO ACIDO.....	55
6.4.1	ESTADO FISICO DE LA ESCORIA DURANTE EL PROCESO.	59
6.5	DISCUSIONES.....	61
6.5.1	CURADO ACIDO.....	61
6.5.2	TOSTACIÓN DE LA ESCORIA CURADA.....	62
Capitulo 7. Pruebas Finales.....		64
7.1	PRUEBAS DE INTERCAMBIO IONICO.	65
7.1.1	CÁLCULOS DE DISEÑO.....	65

7.1.2	Etapa de Extracción y Elusión	67
7.1.3	Resultados	69
7.2	PRUEBAS DE PRECIPITACION DE MOLIBDATOS DE AMONIO.....	71
7.2.1	PROCEDIMIENTO.	72
7.2.2	RESULTADOS	72
7.2.3	DISCUSIONES.	73
7.3	BALANCE MASA POR ELEMENTOS.	74
7.3.1	Lixiviación Básica con NH_4OH , en mg por especie.	75
7.3.2	Lixiviación Básica con NaOH , en mg por especie.	75
7.3.3	Lixiviación acida con H_2SO_4 , en mg por especie.....	75
7.3.4	Curado y Lixiviación ácida, en mg por especie.	75
7.3.5	Curado y Lixiviación ácida y tostación, en mg por especie.	76
7.3.6	Diagrama de Bloques.	76
Capitulo 8. Tecnología Propuesta.		79
Capítulo 9. Análisis de Pre-Factibilidad Económica		82
9.1	DATOS PROCESO PROPUESTO.	83
9.2	COSTOS DEL PROYECTO.....	84
9.2.1	COSTOS DE INVERSION	84
9.2.2	COSTOS DE OPERACION	85
9.3	INGRESOS POR VENTAS.....	85
9.4	CONCEPTOS.....	86
9.4.1	VALOR ACTUAL NETO (VAN).....	86
9.4.2	Tasa Interna de Retorno (TIR).....	86
9.5	FLUJO DE CAJA	87
9.6	ANALISIS DE SENSIBILIDAD	88
9.7	CONCLUSIONES.....	90
Capítulo 10. Conclusiones		92
Capítulo 11. Bibliografía.....		93
ANEXOS.....		95

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Consumo de Mo según zona geográfica.	8
Tabla 2. Principales especies minerales de Mo.	9
Tabla 3. Producción Chilena de Mo de mina por empresa (TMF)	10
Tabla 4. Análisis químico Escoria Caletones.....	26
Tabla 5. Análisis químico de los precipitados obtenidos usando NH ₃ :H ₂ O (1:4).....	35
Tabla 6. Análisis químico de los precipitados obtenidos usando NH ₃ :H ₂ O (1:1).....	36
Tabla 7. Recuperación de Mo, Cu y Fe en medio alcalino	49
Tabla 8. Recuperación de Mo, Cu y Fe en medio ácido con lixiviación directa	52
Tabla 9. Recuperación de Mo, Cu y Fe desde lixiviación post curado ácido.....	55
Tabla 10. Recuperación de Cu y Mo post curado, tostación y lixiviación	58
Tabla 11. Datos de diseño columna de IX.....	66
Tabla 12. Contenido de Mo en la solución PLS de lixiviación y resultados de extracción.....	71
Tabla 13. Contenido final de Mo en Solución Amoniacal	72
Tabla 14. Resultados pruebas precipitación molibdatos de amonio.....	74
Tabla 15. Balance de masa Lixiviación básica con NH ₄ OH.....	76
Tabla 16. Balance de masa Lixiviación básica con NaOH	76
Tabla 17. Balance de masa Lixiviación ácida con H ₂ SO ₄	76
Tabla 18. Balance de masa curado y Lixiviación ácida con H ₂ SO ₄	77
Tabla 19. Balance de masa curado, Lixiviación ácida y tostación.....	77
Tabla 20. Costos de inversión planta	89
Tabla 21. Costos de operación planta.....	89

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso extraccion El Teniente.....	15
Figura 2. Proceso Concentracion El Teniente	17
Figura 3. Proceso Fundicion El Teniente	19
Figura 4. Analisis por micro sonda de la escoria	26
Figura 5. Analisis por micro sonda de la escoria	26
Figura 6. Distribucion de Mo en la escoria	27
Figura 7. Evolucion de la concentracion en un lecho de intercambio ionico	32
Figura 8.Filtro a presion	40
Figura 9.Reactor de Lixiviacion	40
Figura 10.Mufla para tostacion	40
Figura 11.Tambon para aglomeracion	40
Figura 12.Solucion PLS obtenida de la Lixiviacion con NH ₄ OH.....	50
Figura 13.Solucion PLS obtenida de la Lixiviacion con NaOH	50
Figura 14.Lixiviacion Directa en medio acido	51
Figura 15.Solucion Obtenida de Lixiviacion Directa en medio acido	52
Figura 16.Escoria Post Curado Acido	55
Figura 17.Solucion obtenida de Lixiviacion Post Curado acido	55
Figura 18. Tratamiento termico 700°C, en mufla Vulcan 500.....	57
Figura 19.Lixiviacion de Escoria curada y post tratamiento Termico 700°C.....	58
Figura 20. Escoria en su estado inicial.....	60
Figura 21. Escoria Post curado Acido	61
Figura 22.Escoria en proceso de tostacion a 700°C	61
Figura 23. Escoria Post tratamiento termico.....	61
Figura 24. Columna Intercambio Ionico.....	70
Figura 25.Acidificacion de solucion aminiacal a pH 1.5.....	74
Figura 26. Diagrama de Bloques, recuperacion de Mo desde escorias de fundicion	78
Figura 27.Procedimiento a utilizar a escala laboratorio	85
Figura 28. Propuesta a grandes rasgos para proceso industrial	85

INDICE DE GRAFICOS

Grafico 1. Reservas y reservas Bases de Mo en el mundo.....	5
Grafico 2. Participación en la producción mundial de Mo de mina por país	7
Grafico 3. Consumo de Mo para el año 2009.....	8
Grafico 4. Diagrama concentración efluente - tiempo	33
Grafico 5. Cálculo de la capacidad de una resina	34
Grafico 6. Recuperación de Mo y Cu a diferentes concentraciones.....	53
Grafico 7. Recuperación de Mo y Cu a diferentes concentraciones.....	56
Grafico 8. Recuperación de Cu y Mo, Curado acido - Tostación - Lixiviación en medio Acido	59
Grafico 9. Recuperación Mo a 30 g/lit de Acido Sulfúrico	59
Grafico 10. Recuperación Cu a 30 g/lit de Acido Sulfúrico.....	60
Grafico 11. Curva Extracción Resina LEWATIT MP62.....	71
Grafico 12. Analisis de Sensibilidad VAN v/s Precio de Mo	93
Grafico 13. Analisis de Sensibilidad VAN v/s Precio de Acido Sulfurico	94
Grafico 14. Analisis de Sensibilidad TIR v/s Precio de Mo.....	94
Grafico 15. Analisis de Sensibilidad TIR v/s Precio de Acido Sulfurico	95

Glosario de Términos

- Mo : Molibdeno
- Cu : Cobre
- LX : Lixiviación
- IX : Intercambio Iónico
- RPM : Revoluciones por minuto
- HLE : Horno Limpieza de Escorias
- FeO : Wustita
- Fe₃O₄ : Magnetita
- Fe₂O₃ : Hematita
- ppm : Partes por millón
- Ton : Tonelada
- Re : Renio
- TMF : Toneladas métricas finas
- % : Porcentaje
- US\$: Dólares Americanos
- lb : Libras
- °C : Grados Celsius
- VAN : Valor Absoluto Neto
- TIR : Tasa de interés de retorno
- Cm : Centímetro
- mg : Miligramo
- gpl : gramos por litro
- ml : mililitros
- RAF : Refino a fuego
- TM : Toneladas métricas
- SAG : Molienda semi autógena
- Fe : Hierro
- SiO₂ : Dióxido de silicio
- EW : Electro obtención

- SX : Extracción por solventes
- meq : mili equivalentes
- g : Gramos
- MoO₃ : Trióxido de molibdeno
- NH₃ : Amoniacó
- HNO₃ : Acido Nítrico
- HCl : Acido Clorhídrico
- H₂SO₄ : Acido Sulfúrico
- H₂O : Agua
- Kg : Kilo
- Lt : Litro
- PLS : Pregnant leach solution
- NaOH : Hidróxido de sodio
- NH₄OH : Hidróxido de amonio

Capitulo 1. Introducción

1.1. Actualidad de la situación.

La producción de Cu de mina proviene principalmente de la explotación de minerales sulfurados que siguen la vía tradicional de tratamiento mediante las etapas de Concentración por flotación, y una posterior etapa pirometalúrgica que considera los procesos de fusión de concentrados, conversión del eje o metal blanco, refinación del Cu blíster y limpieza de escorias, genera una escoria de descarte a razón de 2.2 Ton por Ton de Cu producido. Estas escorias finales consideradas como pasivos ambientales contienen elementos valiosos como Mo y Cu entre otros que le dan un potencial valor comercial a estas escorias.

El Mo en particular, se encuentra como molibdenita asociado a los minerales de Cu y la mayor parte se concentra junto con el Cu durante la etapa de flotación, obteniéndose un concentrado mixto Cu – Mo. Este concentrado se envía a una etapa de flotación selectiva en que se obtiene un concentrado de Mo y un concentrado de Cu que va a la fundición. La distribución del Mo que viene en el mineral de cabeza, es aproximadamente un 25% en el relave, 50% como concentrado de molibdenita y 25% que se va a la fundición junto con el concentrado de Cu.

El Mo que va en el concentrado de Cu a la fundición pasa casi en su totalidad a la escoria como se puede verificar por análisis químico de la escoria, además este factor aumenta si aumenta la ley de la mata. Las escorias que producen el Convertidor Teniente son tratadas en hornos de tratamientos de escorias tipo Teniente, también llamado Horno de Limpieza de Escorias (HLE), el cual genera 2 productos, una mata que es reciclada a los convertidores y una escoria final de descarte. Ésta escoria final se deposita en los botaderos dispuestos para tal efecto. En el horno de limpieza de escorias se emplea un reductor que puede ser carbón o petróleo para reducir los contenidos de magnetita (Fe_3O_4) y formar wustita (FeO) y de este modo facilitar la separación de fases entre el mate atrapado en la escoria y la escoria propiamente tal. Esta operación se realiza hasta reducir los contenidos de magnetita a niveles de 5 a 6%.

Se han realizado análisis en los cuales se demuestra la asociación del Mo a especies de Fe. Demostrado por análisis de micro sonda a la escoria de Caletones.

Capítulo 2. Marco Teórico.

2.1. MERCADO DEL Mo. [4]

2.1.1 MERCADO INTERNACIONAL.

2.1.1.1 FUENTES DE Mo Y SU EXTRACCIÓN.

La abundancia del Mo en la corteza terrestre es de 15 ppm. el suministro a futuro de este metal esta razonablemente asegurado debido a la existencia de grandes reservas. De acuerdo al USGS (United States Geological Survey) las reservas mundiales de Mo en el mundo ascienden a 8,6 millones de Ton métricas. De este total, China cuenta con 3,3 millones de Ton (38%), Estados Unidos con 2,7 millones (31%) y Chile con 1,1 millones (13%), como se aprecia en el Grafico N 1.

En términos de reserva base ⁽¹⁾, éstas ascienden a 19 millones de Ton métricas de Mo, de las cuales China cuenta con 8,3 millones (44%), Estados Unidos con 5,4 millones (28%) y Chile con 2,5 millones (13%).

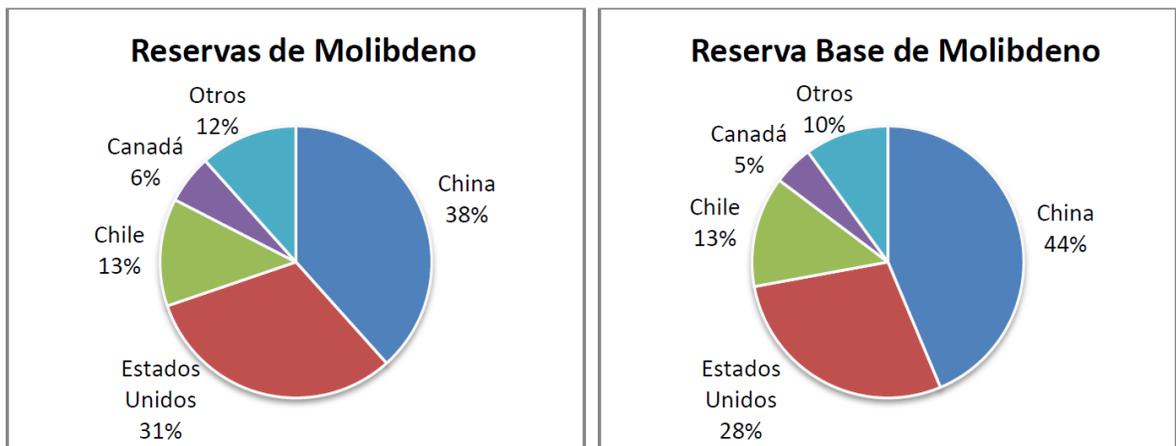


Grafico N° 1: Reservas y reservas Bases de Mo en el mundo.

(1) : Abarca los conceptos de reserva mas aquellos recursos identificados de menor "calidad geológica", que podrían ser extraídos en el futuro dependiendo de factores ingenieriles, económicos y medioambientales.

2.1.1.2 PRODUCCIÓN MUNDIAL DE Mo DE MINA.

El Mo es obtenido a través de dos fuentes: producción de minas primarias de Mo, es decir operaciones mineras en donde el Mo es el principal producto obtenido, obteniendo un 43% de producción y la segunda fuente es la producción como subproducto, en donde el Mo es un producto que se obtienen en forma adicional al principal producto (principalmente de yacimientos que explotan Cu) las cuales obtuvieron una producción del 57% de la cifra mundial.

El grafico N 2 muestra que en el año 2007 China fue el primer productor mundial de Mo de mina con 31,7% de la producción, desplazando a Estados Unidos al segundo lugar (26,8%), seguido por Chile (20,9%). En 2008 la producción de Mo de mina en China (+20%), mientras que Chile redujo su producción en forma significativa (-24,7%). Durante el año 2009 China creció nuevamente, pero a un ritmo más moderado (+12,3%), y la producción de Estados Unidos se habría reducido debido a recortes de producción, tanto en las minas primarias de Mo como en las operaciones de Cu de alto costo (-11,4%). En tanto Chile recupero algo de la fuerte caída de 2008, creciendo a una tasa de 4,3%, pero con una mejoría de las proyecciones para los años siguientes.

De esta forma la suma de la producción de estos tres países representa del orden del 80% de la producción de mina mundial, dando cuenta de un mercado con alto grado de concentración geográfica.

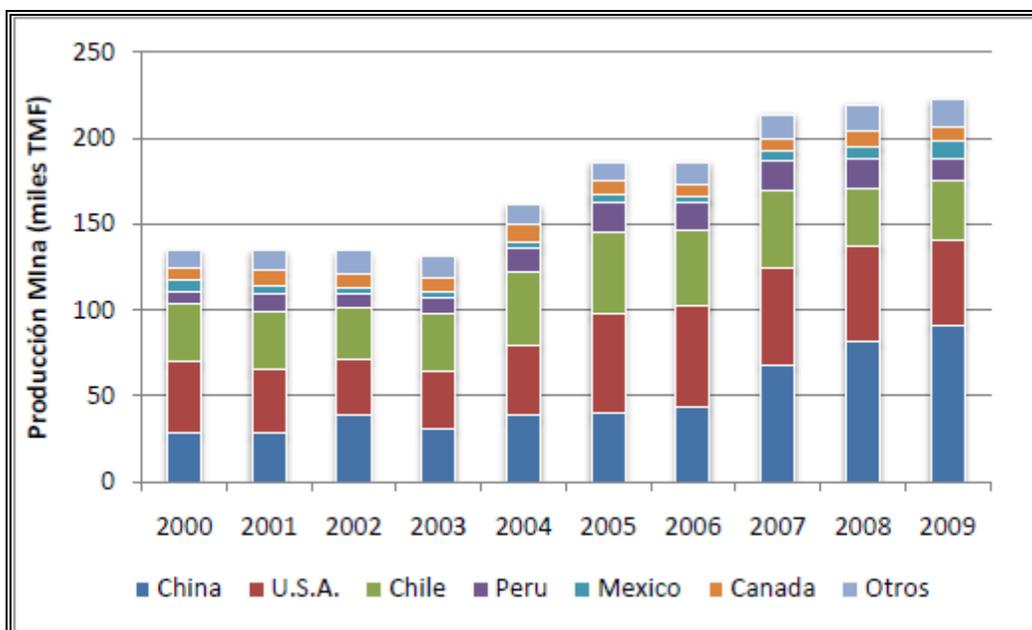


Grafico N 2: Participación en la producción mundial de Mo de mina por país.

2.1.1.3 CONSUMO MUNDIAL DE Mo.

Se estima que el consumo mundial de Mo en el año 2008 se concentró en la industria de los aceros (aceros para herramientas e instrumentos de alto rendimiento, aceros inoxidables y aceros para ingeniería y construcción), la cual representó un 71% de la demanda total. Esta demanda se subdivide principalmente en aceros para ingeniería y construcción (35%), aceros inoxidables (25%) y aceros para herramientas e instrumentos de alto rendimiento (11%).

Otros usos destacados del Mo son como lubricante (Mo metálico), como catalizador en la industria química y para la fabricación de superaleaciones. El Grafico N 3 muestra el consumo de Mo por uso final.

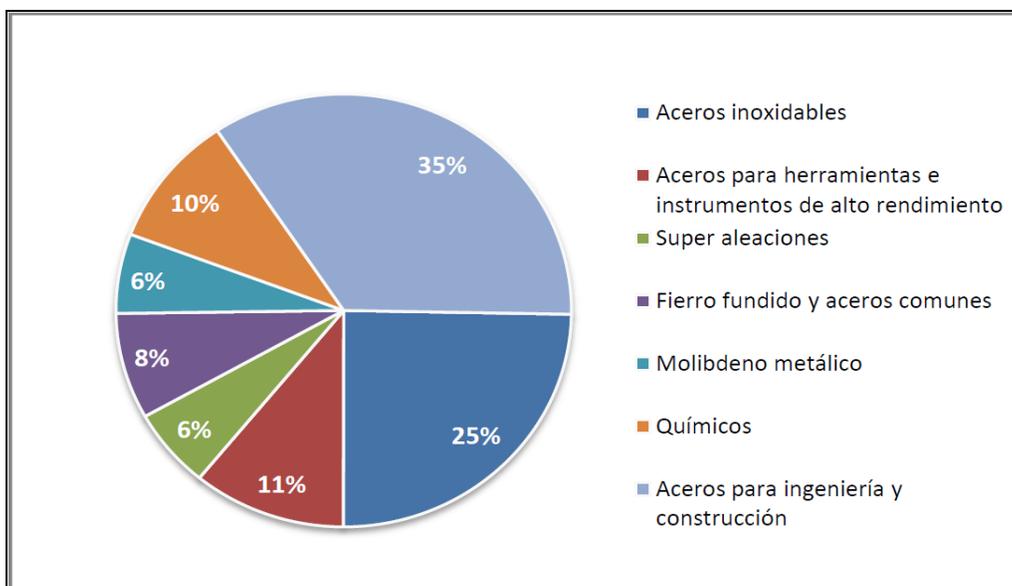


Grafico N 3: Consumo de Mo para el año 2009.

La alta demanda de los últimos años se explica principalmente por el crecimiento en el consumo de Mo de China y en menor medida Europa y E.E.UU. En estos países se concentra el mayor porcentaje de los incrementos de producción y la capacidad de producción de aceros del mundo.

La Tabla N° 1 muestra la evolución del consumo de Mo agrupado por zona geográfica.

Zona Geográfica	Año 2009
Europa Occidental	59.648
Estados Unidos	35.154
Japón	30.255
China	45.587
Otros	37.195
Total	207.840

Tabla N° 1: Consumo de Mo según zona geográfica.

Fuente: Cochilco, Enero de 2010.

Las especies mineralógicas de Mo se muestran en la Tabla N 2 y son básicamente de dos tipos, las fuentes oxidadas y sulfuradas.

Especies Oxidadas	Especies Sulfuradas
Powelita (CaMoO_4)	Molibdenita (MoS_2)
Ferrimolibdita ($\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	Jordisita (MoS_2 amorfo)
Wulfenita (PbMoO_4)	
Ilsemanita ($\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	

Tabla N 2: Principales especies minerales de Mo.

Fuente: Cochilco, Diciembre 2007.

Entre todos los minerales de Mo, los únicos cuatro con valor industrial son La Molibdenita, Powelita, Ferrimolibdita y Wulfenita. La molibdenita es por mucho el más importante mineral de Mo y en ocasiones alberga en su estructura Re^{4+} y W^{4+} , los cuales satisfacen las condiciones geométricas y de carga eléctrica necesarias para el reemplazo del Mo^{4+} . Los minerales de Mo pueden ocurrir asociados con fuentes de tungsteno, Cu o uranio y estos yacimientos se presentan como económicamente importantes cuando ambos valores metálicos se consideran recuperables.

2.1.2 MERCADO DEL Mo EN CHILE.[4]

2.1.2.1 PRODUCCIÓN POR EMPRESA.

En el año 2009 la producción chilena de Mo de mina habría sido alrededor de 35.520 Ton de Mo contenido, sobre una producción mundial de mina que se estima cercana a 222.000 Ton de Mo fino.

A nivel nacional, Codelco es el principal productor de Mo. Durante el año 2009 habría generado el 61% de la producción, seguido por Minera Los Pelambres con casi 22%. La información de producción se detalla en la Tabla N 3 para el período 2005-2009.

Empresa/Año	2005	2006	2007	2008	2009
Codelco	36.566	27.203	27.857	20.525	21.700
Los Pelambres	8.710	9.847	10.156	7.759	7.800
Sur Andes	2.123	2.549	2.582	2.578	3.300
Collahuasi	349	3.362	4.038	2.471	2.600
Minera Valle Central	293	316	278	353	120
Total Chile	48.041	43.277	44.912	33.686	35.520

Tabla N 3: Producción Chilena de Mo de mina por empresa (TMF)

Entre los años 2005 y 2006 la producción chilena de Mo se redujo en 10%, lo que se explica fundamentalmente por una baja de 26% en la producción de Codelco. En 2007, la producción aumentó en un 3,8%. En 2008 la producción chilena de Mo de mina tuvo una baja sustancial, de casi 25% con respecto al año anterior. Esta baja se explica por una fuerte reducción en la producción de Codelco, y en menor medida por bajas en las producciones de Los Pelambres y Collahuasi. La baja en Codelco estuvo sustentada en la disminución de la producción de Cu en las distintas divisiones de la empresa por problemas

operacionales, disputas laborales y peores condiciones en variables mineras (menores leyes, secuencia de la explotación, mayor profundidad de los yacimientos, etc.).

Durante el año 2009 se habría visto una recuperación menor en la producción de Codelco, y un aumento relevante en la producción de Angloamerican Sur Andes (28%), producto de la expansión de la faena Los Bronces. A pesar de estas buenas noticias, el nivel de producción del país todavía se encontraría por debajo de las cifras alcanzadas a mediados de la década.

2.2 APLICACIONES INDUSTRIALES Y COMERCIALES DEL Mo.

2.2.1 Mo METÁLICO EN ALEACIONES.

a) Aceros Inoxidables.

Es un grupo de aleaciones con base Fe que contienen cromo. Ser inoxidable implica una resistencia a mancharse y a la corrosión por exposición al aire. Estas aleaciones requieren un mínimo de 10.5% de Cromo para formar una película protectora. Esta película de cromo protege del óxido al resto de la pieza de acero.

El Mo es utilizado en todos los tipos de aceros inoxidables ya que aporta resistencia a la corrosión y a las vacancias creadas por el cloruro presente en las soluciones.

b) Aleaciones en Base Mo.

El Mo es usualmente elaborado mediante técnicas de pulvimetalurgia, en las cuales el polvo de Mo es compactado hidrostáticamente y sinterizado alrededor de 2100°C.

c) Súper Aleaciones y Aleaciones en base Níquel.

El Mo es un fortalecedor muy potente de la matriz en las superaleaciones. Este metal sobre un 5% consolida la matriz del níquel y amplía temperaturas del servicio repartiendo entre la matriz del níquel y la fase primera gamma del precipitado. Estas aleaciones se utilizan extensamente en los componentes que rotan tales como láminas de turbina y discos de los motores de jet.

2.3 ANTECEDENTES GENERALES DE LA EMPRESA.[1]

2.3.1 Descripción General de la Empresa

La empresa donde se desarrollo el tema de memoria, Corporación Nacional del Cobre de Chile de nombre Codelco representa una empresa autónoma de propiedad del Estado chileno, cuyo negocio principal es la exploración, desarrollo y explotación de recursos mineros de Cu y subproductos como el Mo, a través de un procesamiento hasta convertirlos en productos con un valor agregado para su posterior comercialización.

2.3.1.1 División El Teniente

La división El Teniente, a 80 km al sur de Santiago y a 56 km de Rancagua, ubicada en la VI Región de Chile se encuentra a 2.500 metros sobre el nivel del mar, en la cordillera de Los Andes, centra sus operaciones en la explotación de la mina subterránea de Cu y otros sub productos más grande del mundo Esta mina que comenzó a ser explotada en 1904 posee 2.400 kilómetros de galerías subterráneas.

En 1905 se construyo la ciudad de Sewell directamente en la cordillera, la cual hoy es reconocida como Patrimonio Cultural de la Humanidad.

En el año 1971 El Teniente paso a formar parte del Estado de Chile, por la nacionalización del Cu.

El teniente produce 404.035 Ton métricas finas anuales de Cu en la forma de lingotes refinados a fuego (RAF), y cátodos de Cu al año. Como resultado del procesamiento del mineral también se obtienen 5.179 Ton métricas de Mo.

2.3.2 PROCESO GENERAL EL TENIENTE.

2.3.2.1 EXTRACCIÓN.

Este proceso funciona por hundimiento de bloques debido a la condición de mina subterránea.

En este método, se utilizan explosivos para socavar un bloque rectangular de la roca de unos 80 metros de ancho, 100 metros de largo y entre 120 a 180 metros de alto, y que contiene unos 3,5 millones de Ton métricas de mineral.

La roca fracturada cae a través de piques hasta llegar a los niveles de transferencia y se lleva a la superficie y de allí hasta las Plantas Concentradoras Sewell y Colón de la División. La extracción avanza con tal rapidez en El Teniente que cada año se abren unos 46 kilómetros adicionales de piques y galerías para poder mantenerse las operaciones de tronadura.

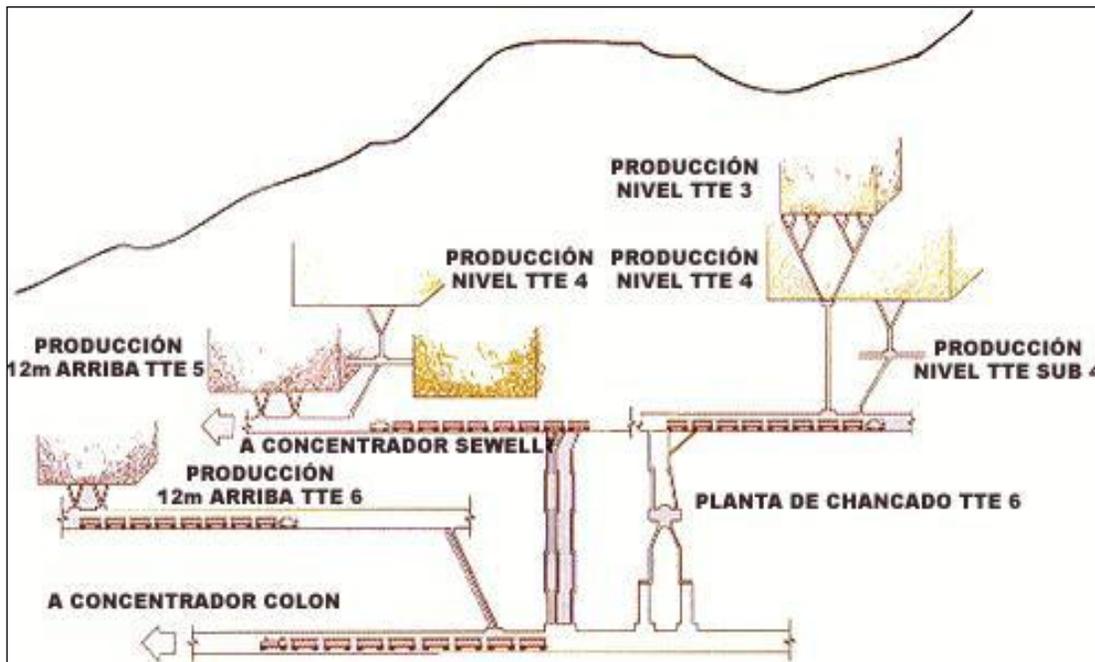


Figura N 1: Proceso Extracción El Teniente.

2.3.2.2 CONCENTRACIÓN

Se realiza principalmente en la Planta de Colón con aproximadamente 55.000 Ton diarias mientras que la planta concentradora de Sewell recibe 27.000 Ton diarias. El mineral enviado a la Planta de Molienda Colón considera dos procesos: un proceso de molienda semi autógena (SAG), y un proceso tradicional de chancado secundario terciario con molienda unitaria.

La planta SAG contempla dos líneas de chancado primario y dos líneas de molienda SAG, cuyo producto es enviado a la planta de flotación colectiva de Colón Bajo. Esta planta está compuesta por celdas de 4.500 pie³, celdas de flotación columnar de 20 m³ y molinos verticales. Por otra parte, el proceso tradicional contempla una planta de chancado secundario-terciario con tres chancadores secundario y seis terciarios más una etapa centralizada de harneado y una planta de molienda convencional de 12 molinos unitarios.

El producto de los molinos es enviado a la planta de flotación colectiva luego de lo cual pasa a flotación selectiva, donde se obtiene concentrado de Mo, el cual es filtrado y envasado, más concentrado de Cu con alrededor de un 32% y un 8% de humedad final reducida por una planta de espesado, filtro y secado del concentrado, el cual es enviado a la fundición de Caletones. Los relaves son enviados por medio de una canaleta hasta el Tranque Carén, en la provincia de Melipilla.

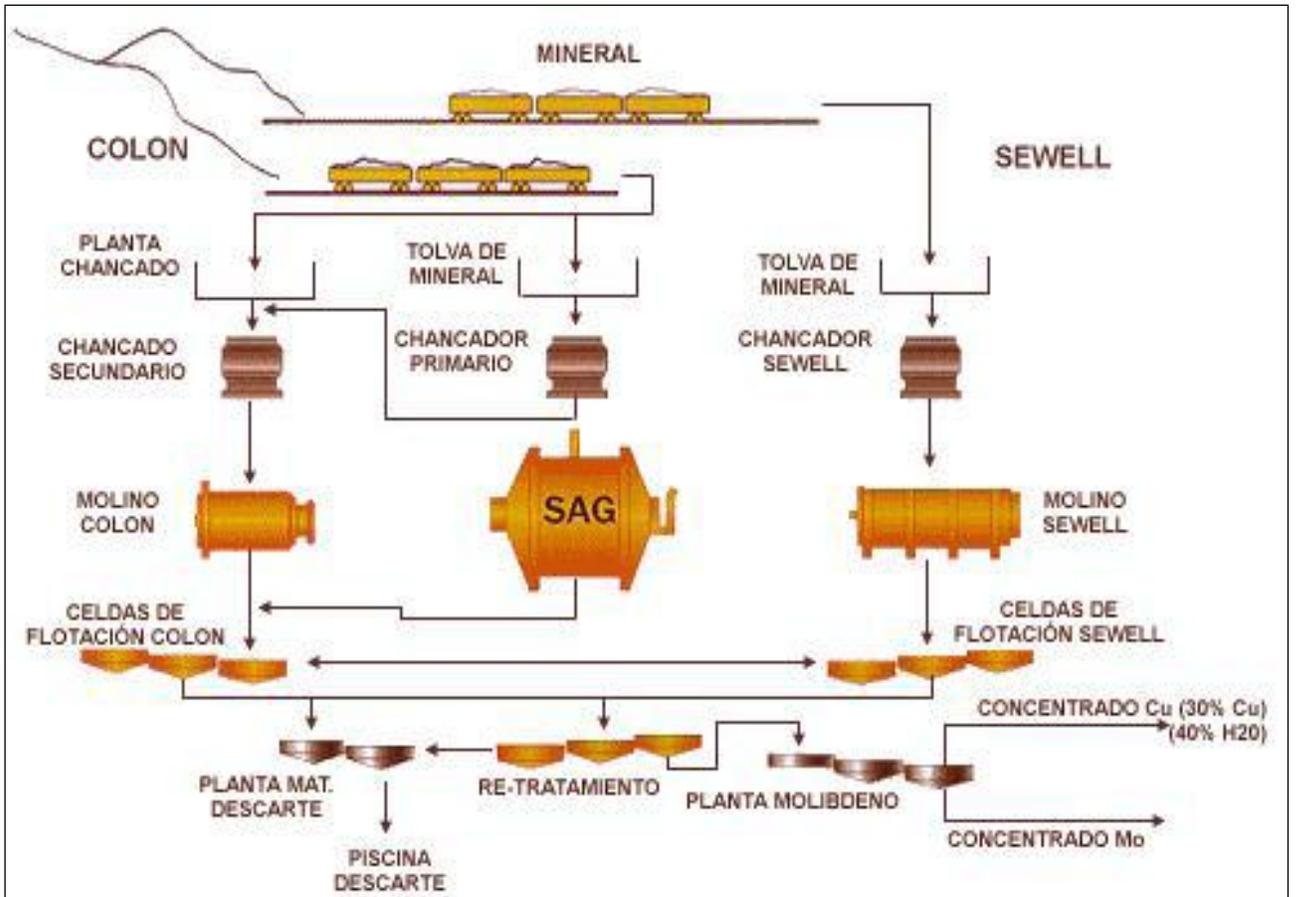


Figura N 2: Proceso Concentración El Teniente.

2.3.2.3 FUNDICIÓN

El proceso de la fundición Caletones consiste en tratar el concentrado de Cu proveniente de la planta concentradora colón. Inicialmente se toma el 40% del concentrado proveniente de las celdas de flotación y pasarlo al horno reverbero el cual llega a temperaturas sobre los 1.200 ° C. Así el concentrado pasa a una forma líquida, separándose los compuestos y formándose principalmente dos capas, de la cual se obtiene el eje o mata, compuestos de sulfuros con un 55% de Cu aproximadamente, siendo la otra capa la escoria enviada a botadero con menos de 1% de Cu. El eje pasa al Convertidor Teniente donde vuelve a purificarse, el nombre es debido a que la tecnología fue desarrollada por la División El Teniente. El 60% restante de las celdas de flotación pasa por unos secadores de lecho fluidizado para lograr así una humedad de solo 0.3%, pasando directamente a los convertidores Teniente con flujos de aire con oxígeno en exceso estimulando así la reacción de oxidación.

De esta etapa se forma una capa de óxidos de Fe y principalmente impurezas y se envían nuevamente al horno reverbero, para su posterior paso por un Horno de Limpieza de Escorias y recuperar el contenido de Cu en ellas.

Como producto principal del convertidor Teniente esta el llamado metal blanco de 75% Cu, que se envían a los convertidores convencionales Pierce-Smith, donde soplando aire comprimido, la mayor parte de los sulfuros y Fes se oxidan, obteniendo un Cu blíster, de 99% pureza de Cu.

Finalmente se procesa el Cu blíster en hornos basculantes con agentes purificadores llamados fluidificantes para una nueva oxidación y así eliminar toda la impureza resultando un Cu con un alto nivel de pureza de 99.9%. Luego se vierte el líquido en un molde se solidifica en forma de lingotes RAF y Ánodos de Cu.

Respecto a la escoria de botadero esta actualmente siendo recirculada a molienda y una posterior flotación convencional de Cu para recuperar los restos de Cu de

alrededor de un 0.9% y enviados a la fundición de Calentones dentro del concentrado de Cu.

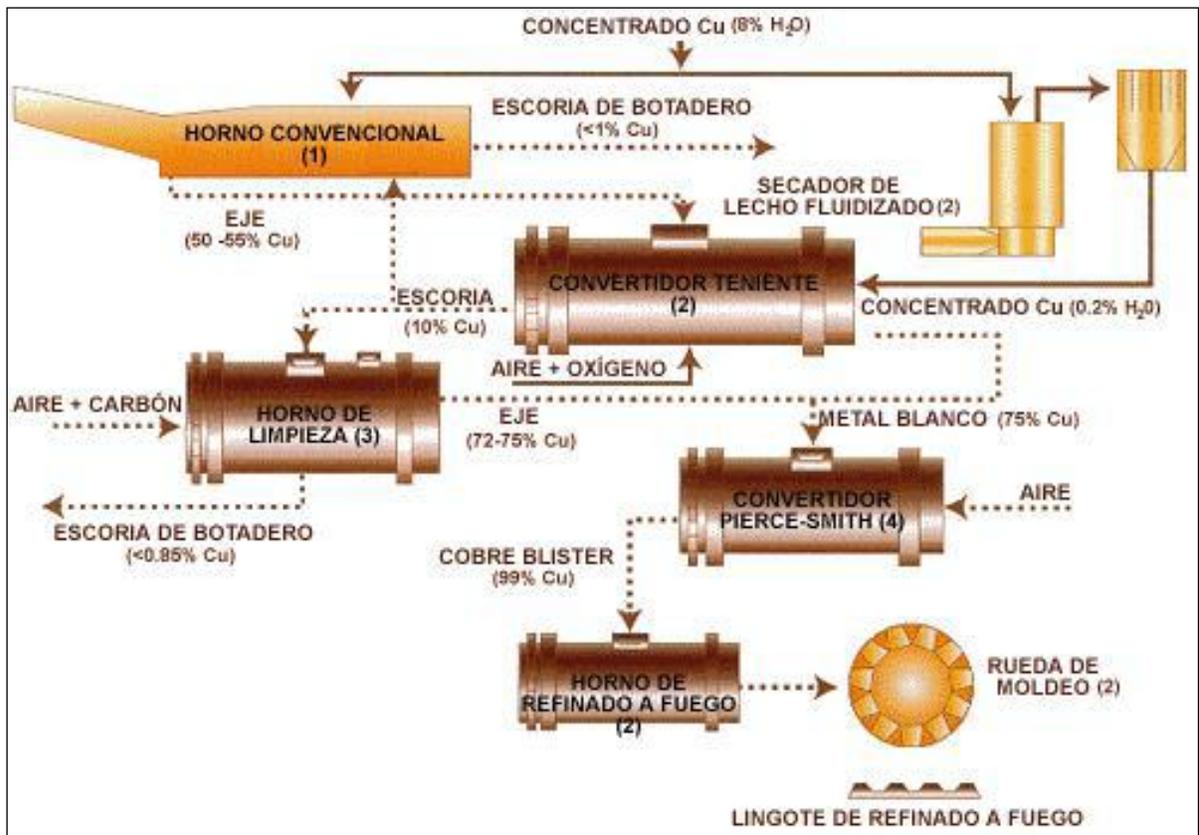


Figura N 3: Proceso Fundición El Teniente.

Capitulo 3. Planteamiento del Tema.

3.1 DEFINICION DEL PROBLEMA

El problema a investigar es la búsqueda e implementación de un procedimiento factible para la obtención de Mo desde las escorias de botadero en la división El Teniente de Codelco.

3.2 DEFINICION DE OBJETIVOS

3.2.1 OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO

Realizar un procedimiento factible para la recuperación y obtención de un producto comercial de Mo desde las escorias de botadero de una fundición de Cu.

3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Establecer teóricamente un procedimiento para la obtención de Mo desde las escorias de fundición, investigando el estado del arte de la extracción del Mo desde escorias de fundición.
2. Factibilidad técnica de la recuperación de Mo.
3. Análisis e índices económicos del proceso a analizar.

Capitulo 4. Estado de Arte.

4.1 CONTEXTO HISTORICO DE LAS ESCORIAS EN CHILE.

En Chile existen 7 fundiciones de concentrados de Cu que producen aproximadamente 1.5 millones de Ton de Cu al año y generan enormes volúmenes de residuos, desechos y subproductos, entre los que están las escorias que son la materia prima de este proyecto. Estas escorias son depositadas en botaderos y se generan a una razón aproximada de 2.2 ton/ton Cu producido. El manejo de estas escorias lleva asociado costos significativos debido a mano de obra, transporte, movimiento de maquinaria pesada, terrenos ocupados, etc. Por otro lado, la disposición final de estas escorias lleva consigo una componente ambiental importante, provocando impactos no deseados.

Antecedentes encontrados en la literatura técnica e información aportada por Codelco señala la existencia de compuestos de valor comercial en las escorias, como Cu, Fe, SiO₂. Por otra parte, los análisis efectuados a las muestras de escorias en el desarrollo del proyecto arrojaron la existencia de 0.25-0.4% Mo, el cual tiene un valor comercial de aproximadamente cinco veces mayor al Cu.

En Chile se generan cerca de 4 millones de Ton de escorias al año que son consideradas un desecho y en lo cual se incurren en gastos considerables para su manejo y disposición final.

La gran ventaja competitiva de los productos tecnológicos ofrecidos es su capacidad para utilizar el actual material de desecho (escoria) para obtener productos de gran valor comercial, como el Cu y el Mo. Los usos alternativos de las escorias hoy utilizados son de bajo valor y su manejo actual sólo presenta costos a las empresas. Otra gran oportunidad es la inexistencia de competencia, ya que este es un proceso innovador.

4.2 ESTADO DEL ARTE

4.2.1 ESTADO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

La recuperación del Mo desde escorias no se ha investigado debido a que no son muchos los casos en que se encuentra presente y las relativamente bajas concentraciones en que se encuentra. Además, en el caso del Mo asociado a los concentrados de sulfuros de Cu, los principales intentos han ido en el sentido de mejorar la flotación selectiva del Mo previo a la etapa de fusión del concentrado de Cu.

4.2.2 PROCESO KENNEKOTT.[6]

El proceso de la Kennecoth Copper Corporation (Utah, EEUU), fue desarrollado a fines de los 60 y fue probado a escala piloto en 1975 con escoria reverbero (Ammann, Kim & Crimes, 1979). El proceso divulgado por la solicitud de patente de invención considera recuperar el Mo desde la escoria formando un eje de alta ley en Fe agregando pirita y carbón para mantener una condición reductora. El proceso se realiza en un horno a 1340 °C que incluye un sistema de agitación fundamental para lograr una buena recuperación. Como producto se obtiene un eje con 7 – 20% de Mo más sulfuros de Cu y Fe. El eje posteriormente se somete a un proceso de tostación, lixiviación y recuperación del Mo desde la solución por intercambio iónico y precipitación. El proceso nunca se llevó a escala comercial, siendo la etapa en baño fundido agitado lo más complejo tecnológicamente. Posteriormente se presentó otra solicitud de patente de invención por la misma compañía para tratar el mate rico en Mo a través de un proceso de oxidación del azufre y Fe obteniéndose una fase metálica Mo – Cu – Fe más rica en Mo.

4.2.3 ESTUDIOS REALIZADOS POR SR. WILKOMIRSKY. [11]

Otro proceso desarrollado para recuperar Cu y Mo desde escorias es el desarrollado por Igor Wilkomirsky que se expone en la solicitud de patente de invención US4478698 asignada a Codelco Chile. Esta patente se desarrolló con escorias producidas por fusión de concentrados de Cu en hornos de reverbero y consiste en la tostación de una mezcla de escoria y concentrados de Cu para generar una calcina oxidada que posteriormente se lixivia y luego se recupera el Mo y Cu desde la solución. El Mo se separa por extracción por solvente y posterior precipitación como molibdato de amonio, mientras que el Cu se electrodeposita mediante SX – EW.

4.3 Caracterización de las Escorias de la fundición Caletones.

La escoria utilizada es la de la fundición de Caletones de El Teniente, la cual tiene las siguientes características.

Especie	Cu	Mo	Fe	Magnetita
% peso	1,1	0,2	45	13,4

Tabla N 4: Producción Chilena de Mo de mina por empresa (TMF)

La distribución del Mo en la escoria esta asociada directamente al Fe, como se demuestra en análisis por microsonda a la escoria utilizada en las siguientes figuras.

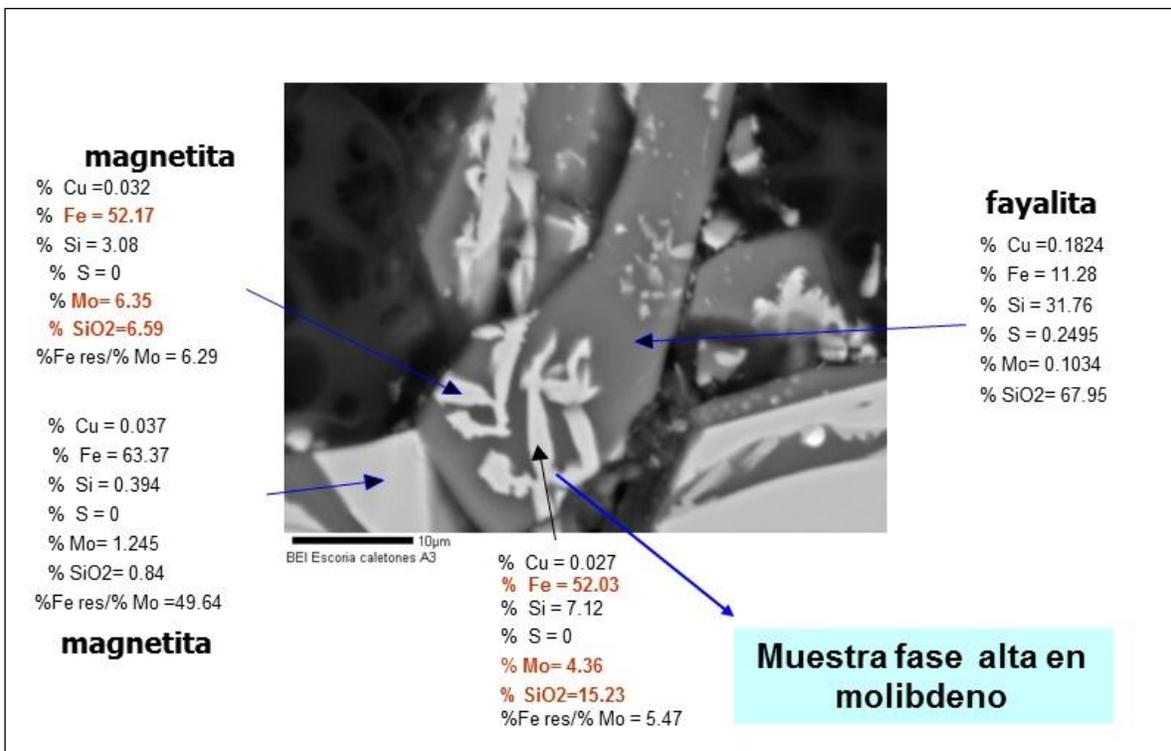


Figura N 4: Análisis por micro sonda de la escoria.

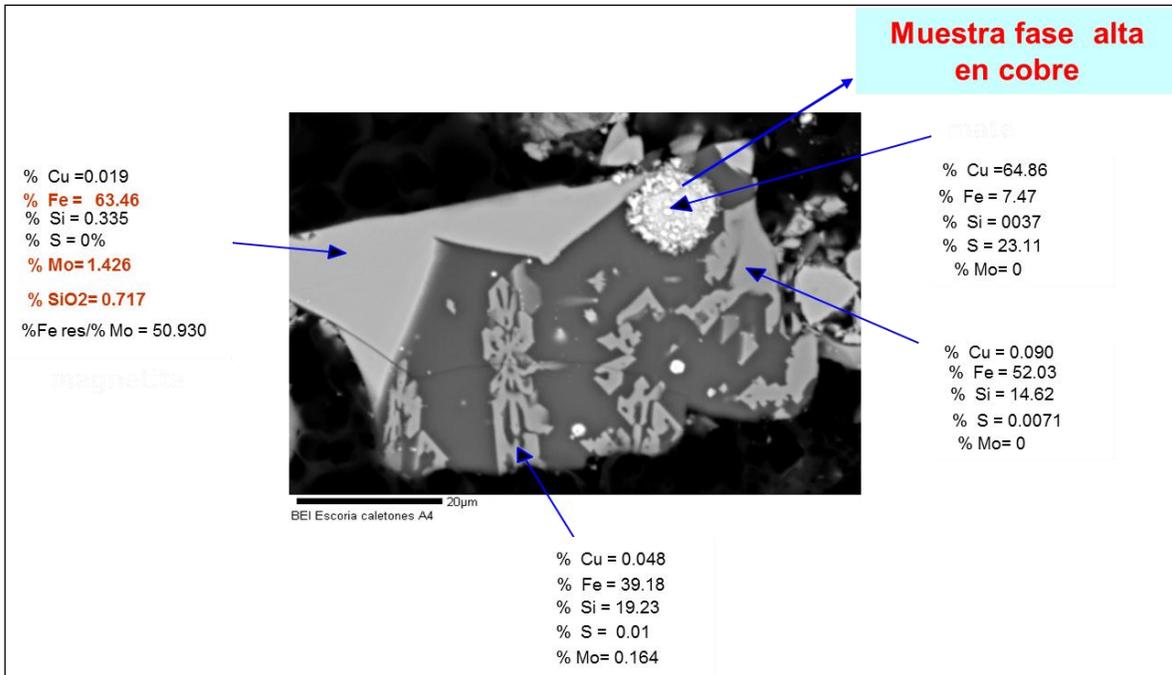


Figura N 5: Análisis por micro sonda de la escoria.

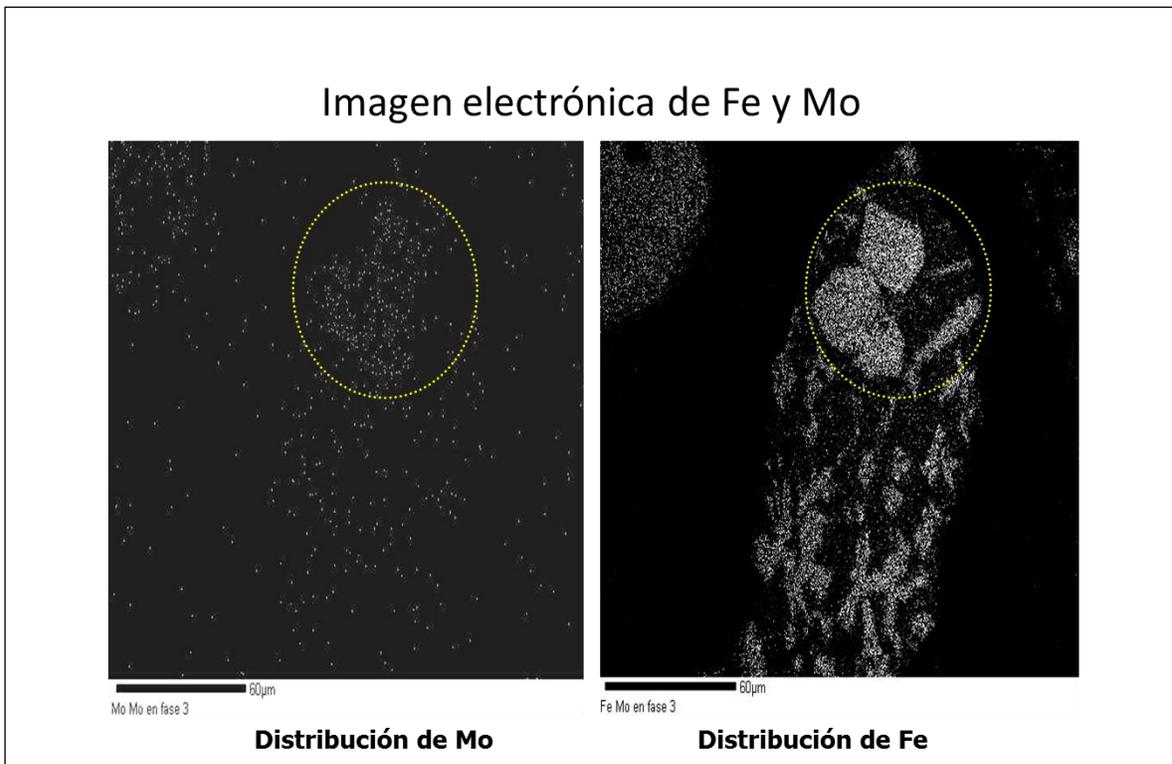


Figura N 6: Distribución del Mo en la escoria.

4.4 CURADO ACIDO

Cuando se usa una granulometría más fina, se hace necesario aglomerar los finos para restituir la permeabilidad al lecho de mineral que se va a lixiviar. Adicionalmente al agua, cuando se lixivian minerales de Cu, se aprovecha de agregar ácido concentrado, para efectuar el curado ácido.

Es indispensable que el ácido este distribuido lo más uniformemente posible a lo largo del camino de las soluciones de lixiviación. Idealmente debe haber un ambiente de acidez lo más uniforme posible, en todo el camino de las soluciones lixivadoras. Sin embargo, eso obligaría alternativamente a:

- Agregar exceso de ácido en las soluciones de entrada, con el riesgo de un mayor consumo global.
- Limitar la altura de las pilas del lecho del mineral que se someten a lixiviación.
- Aceptar menores recuperaciones en el conjunto.

Para solucionar este punto específico, se ha ideado incorporar un pretratamiento con ácido concentrado al mineral que se va a colocar en el lecho de minerales a lixiviar. Este ácido es uniformemente distribuido, previo a su ubicación en la pilas, logrando con esto una dosificación a la medida de cada requerimiento, ya sea por parte de los minerales del yacimiento, o parte de la ganga.

Además, la distribución anticipada del ácido permite que este reaccione sobre todas y cada una de las partículas del mineral, logrando una acción de transformación de las especies minerales de Cu que están próximas a la superficie, normalmente en Sulfato de cobre (CuSO_4). Con este método se ha logrado inhibir la disolución del aluminio y la sílice (SiO_2), pero principalmente tiene como objetivo aumentar la cinética de extracción de los minerales.

4.5 LIXIVIACION METALES

4.5.1 LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN

La lixiviación por agitación requiere que el mineral esté finamente molido, aumentando el área expuesta. La agitación disminuye el espesor de la capa límite y maximiza el área de la interfase gas-líquido. Se utiliza preferentemente para minerales no porosos o que produzcan muchos finos y especialmente en la disolución de especies que requieren drásticas condiciones de operación. Se aplica a minerales de leyes altas, que justifican la molienda, o bien a concentrados o calcinas de tostación, que por sus menores volúmenes permiten justificar el gasto de una agitación, a cambio de una mayor recuperación y de un menor tiempo de proceso.

Durante la agitación se logran tres objetivos:

- a) Dispersar los sólidos en una emulsión, formando una suspensión homogénea.
- b) Dispersar burbujas de gas en la solución.
- c) Acelerar velocidades de disolución, incrementando la transferencia de masa.

La agitación puede realizarse por medios mecánicos o usando con aire, sistema de air-lift, en reactores conocidos como pachucas.

Ventajas de la lixiviación por agitación:

- a) Se obtienen mayores recuperaciones.
- b) La cinética de extracción es más rápida.
- c) Es posible una gran automatización.
- d) Se minimiza problemas de finos.

Desventajas de la lixiviación por agitación:

- a) Altos costos de inversión y operación.

b) Requiere molienda clasificación y separación sólido-líquido.

Los distintos tipos de lixiviación por agitación son principalmente:

- Agitación Neumática.
- Agitación Mecánica.

Una particularidad del sistema de lixiviación por agitación reside en que es muy adecuado para la aplicación de los diversos factores aceleradores de la cinética más conocidos, como son:

- Una agitación intensa.
- Temperaturas que pueden alcanzar hasta 250°C
- Presión de gases controlada.
- Uso de reactivos exóticos y oxidantes altamente agresivos
- El empleo de materiales de construcción de alta resistencia, como son reactores de aceros especiales, recubiertos de titanio/niobio o bien revestidos en cerámicas especiales.

4.6 INTERCAMBIO IONICO

El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas.

Una resina de intercambio iónico puede considerarse como una estructura de cadenas hidrocarbonadas a las que se encuentran unidos de forma rígida

grupos iónicos libres. Estas cadenas se encuentran unidas transversalmente formando una matriz tridimensional que proporciona rigidez a la resina y donde el grado de reticulación o entrecruzamiento determina la estructura porosa interna de la misma. Como los iones deben difundirse en el interior de la resina para que ocurra el intercambio, la selección del grado de reticulación puede limitar la movilidad de los iones participantes.

Las cargas de los grupos iónicos inmóviles se equilibran con las de otros iones, de signo opuesto, denominados contraiones, que están libres y que son los que se intercambian realmente con los del electrolito disuelto. Cuando dichos iones son cationes, los cambiadores iónicos se denominan catiónicos y cuando son aniones se denominan aniónicos.

4.6.1 INTERCAMBIO IÓNICO EN LECHO FIJO

La operación de intercambio iónico se realiza habitualmente en semicontinuo, en un lecho fijo de resina a través del cual fluye una disolución. El régimen de funcionamiento no es estacionario por variar continuamente la concentración de los iones en cada punto del sistema. Las instalaciones constan generalmente de dos lechos idénticos, de forma que si por uno de ellos circula la disolución que contiene los iones que se desea intercambiar, el otro se está regenerando.

Al inicio de la operación de un lecho, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada del lecho donde el fluido se pone en contacto con intercambiador fresco. A medida que transcurre el tiempo, el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado y la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar lejos de la entrada. Debido a la resistencia que opone el sistema a la transferencia de iones desde el seno del líquido a los centros de intercambio, se establece un gradiente de concentración en el lecho. La región donde ocurre la mayor parte del cambio de concentración es la llamada

zona de transferencia de materia, esta zona separa la zona virgen de la resina y la de saturación y sus límites frecuentemente se toman como $c/c_0 = 0,95$ a $0,05$.

A medida que progresa el intercambio iónico la zona de transferencia de materia se traslada en el lecho hasta alcanzar su extremo inferior (figura N 7), instante a partir del cual la disolución de salida contendrá cantidades crecientes de los iones que se desea intercambiar.

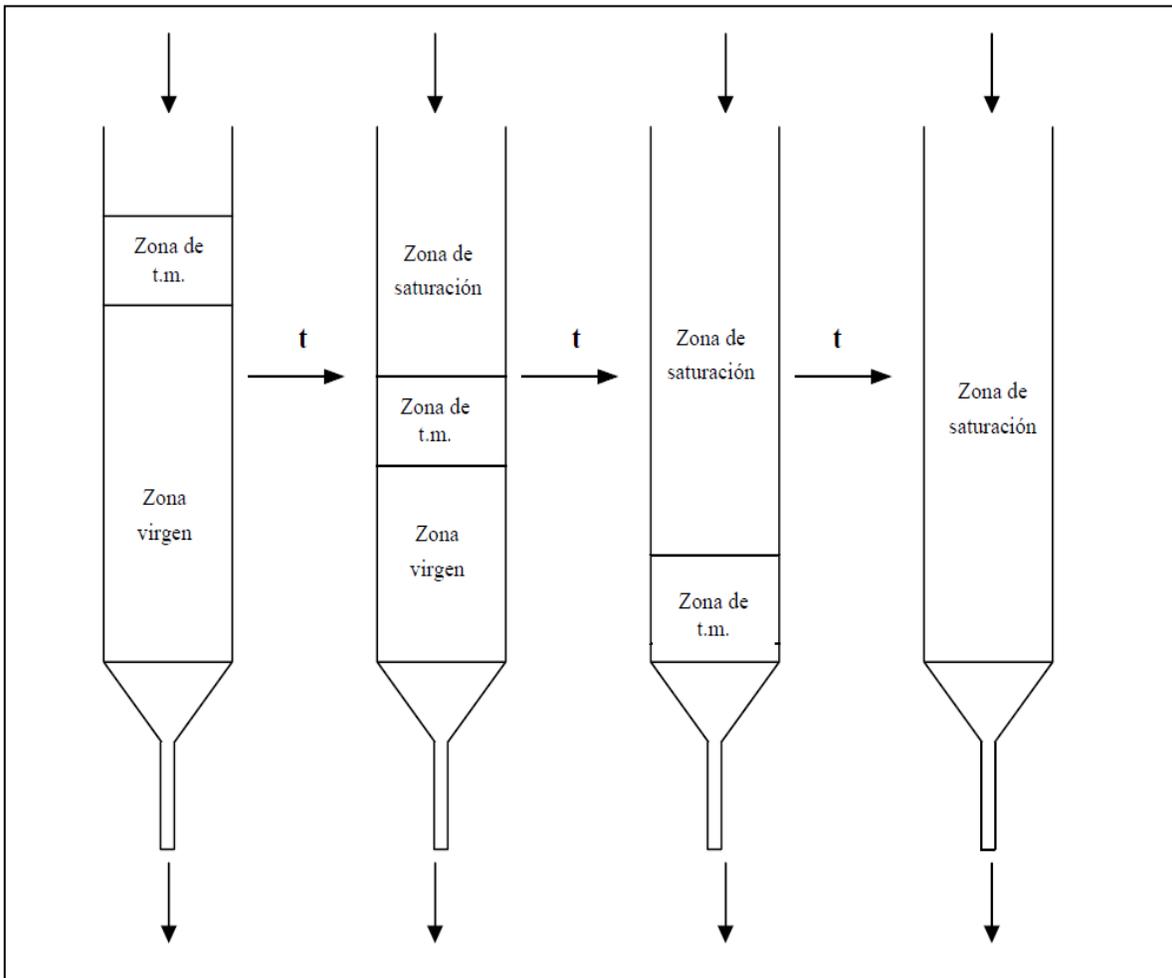


Figura N 7: Evolución de la concentración en un lecho de intercambio iónico.

El tiempo transcurrido desde el comienzo de la operación en el lecho hasta que los iones de la disolución aparecen en la corriente de salida o más concretamente, cuando se alcanza la máxima concentración permisible en el efluente, se denomina Tiempo de ruptura (t_R). En este momento, la corriente se

desviaría a un segundo lecho, iniciando el proceso de regeneración del primero. La curva que representa la evolución de la concentración del efluente que abandona el lecho recibe el nombre de Curva de ruptura. (Grafico N 4)

El conocimiento de la curva de ruptura, es fundamental para el diseño de un lecho fijo de intercambio iónico, y en general debe determinarse experimentalmente, dada la dificultad que entraña su predicción.

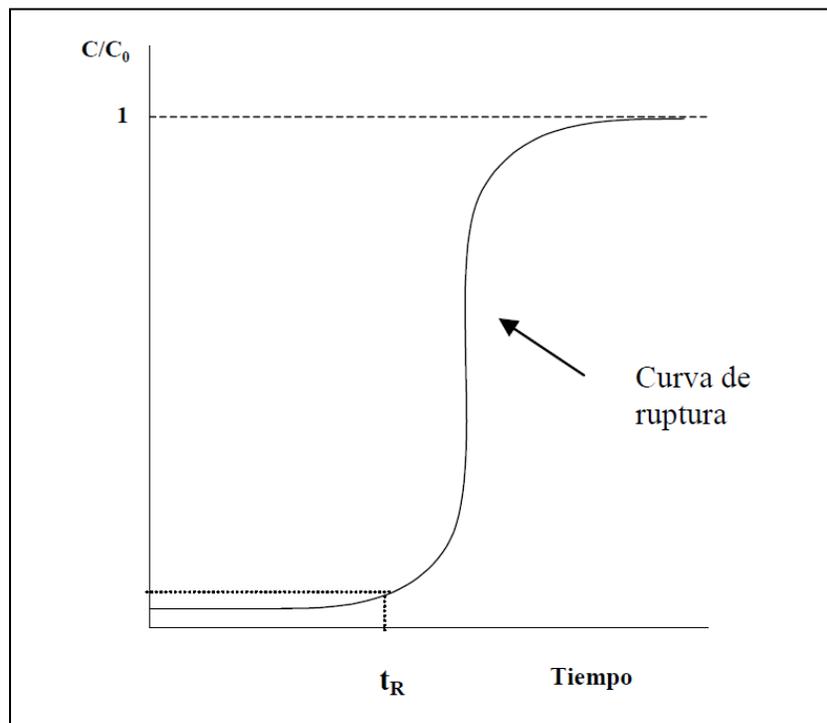


Grafico N 4: Diagrama concentración efluente - tiempo.

4.6.2 DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE LA RESINA

Se define como Capacidad de la resina el valor de la concentración de iones que pueden ser retenidos por una unidad de peso de resina. Suele expresarse como m_{eq} de soluto retenidos por gramos resina seca. La capacidad de la resina es un parámetro fundamental para la selección del intercambiador ya que generalmente se requieren capacidades altas para la separación o purificación a realizar. La determinación de la capacidad máxima de una resina catiónica se realiza intercambiando ésta con una disolución básica: se produce

una reacción irreversible entre el catión saliente de la resina con los iones OH^- de la disolución de tal forma que si existe suficiente concentración de soluto llega a agotarse la capacidad total de la resina.

Para el cálculo de la capacidad de la resina en lecho fijo en unas condiciones determinadas es necesario conocer cuál es la cantidad total de soluto retenido por la misma. Este valor se puede determinar a partir de la curva de ruptura del sistema en función del volumen eluído (Grafico N 5), calculando el área de la zona comprendida entre la curva de ruptura y la línea recta horizontal correspondiente a la concentración de la disolución de entrada. Dividiendo este valor entre el peso total de resina contenido en la columna, se determinará la capacidad de la resina utilizada en ciertas condiciones.

$$q_0 = \frac{\text{Área sobre curva rotura (l)} \times C_0 \text{ (meq/l)}}{\text{Peso resina (g)}}$$

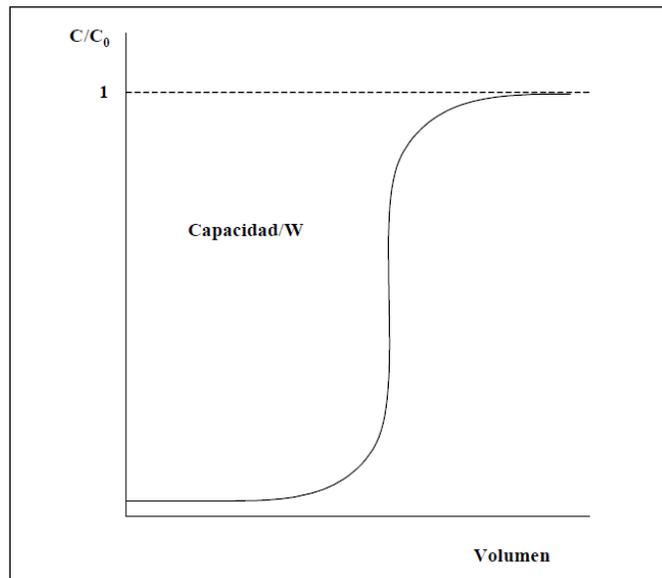


Grafico N 5: Cálculo de la capacidad de una resina.

4.7 PRECIPITACIÓN DE SOLUCIONES AMONIACALES DE Mo.

Pruebas realizadas anteriormente en la asignatura de Investigación y Proyecto II de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso en la Escuela de Ingeniería Química y Metalurgia, arrojaron las siguientes afirmaciones.

4.7.1 Precipitación de molibdatos de amonio hidratados.

El producto de Mo que se obtiene de la lixiviación es lavado y filtrado, dando origen a un producto más puro que se ataca con NH_4OH diluido con el objeto de obtener una solución amoniacal que luego de acidificar se precipita en el ambiente ácido que crean los diferentes ácidos usados, que fueron ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. La precipitación con ácido se hace adicionando y agitando lentamente hasta lograr $\text{pH} = 2$.

La solución precipitada se filtró llevándose a un análisis químico de MoO_3 y NH_3 tanto la solución limpia como el precipitado obtenido. Para el análisis de la solución se empleó Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) y para los precipitados se usó difracción de rayos-X (DRX), cuyos resultados se presentan en las tablas 1 y 2.

% compuesto	HNO_3	HCl	H_2SO_4
MoO_3	85.45	86.26	81.01
NH_3	2.9	5.3	5.1
H_2O	11.65	8.44	13.89

Tabla N 5: Análisis químico de los precipitados obtenidos usando $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}(1:4)$ [7]

% compuesto	HNO ₃
MoO ₃	89.6
NH ₃	7.44
H ₂ O	2.96

Tabla N 6: Análisis químico de los precipitados obtenidos usando NH₃:H₂O(1:1) [7]

La concentración de los ácidos fueron las concentraciones comerciales, para el H₂SO₄ es del 98%p/p, HNO₃ 65%p/p (71)y HCl 35%p/p (38).

4.7.2 Formación de Molibdatos de Amonio.

Respecto a los antecedentes experimentales, se puede inferir que la obtención de molibdatos se ve seriamente afectada por el ambiente creado por los ácidos, dada la naturaleza diferente de los molibdatos formados en las diversas precipitaciones ácidas.

- La precipitación con HNO₃ produjo el compuesto 7 MoO₃*2 NH₃ * 8 H₂O.
- A su vez la acidificación con HCl o con H₂SO₄ generó el compuesto 4 MoO₃ * 2 NH₃ * 3 H₂O.
- Por otra parte la dilución de una solución amoniacal lixiviante de NH₃ 1:1, al ser precipitada con HNO₃ se obtuvo el compuesto 11 MoO₃ * 8 NH₃ *3 H₂O.
- Es totalmente posible que algunos de estos compuestos obtenidos, sean compuestos de transición metaestable. [8]

4.7.3 OBTENCION DE MOLIBDATOS DE AMONIO.

Los productos terminados de Mo que la demanda requiere, se caracterizan por una alta pureza. La tradicional vía de obtención de los diversos compuestos de Mo es la pirometalurgia, en los cuales la eliminación de las impurezas involucra un alto costo, especialmente del Cu.

Estos aspectos nos llevan a desarrollar nuevas alternativas hidrometalúrgicas para la obtención de compuestos de Mo a partir de molibdenita, que logra un consumo moderado de energía, debido a las bajas temperaturas de operación, y permite tratar minerales de baja ley.

La cristalización de molibdatos de amonio, por acidificación de soluciones de lixiviación amoniaca de Mo, es una forma relativamente fácil y más económica de obtener productos elaborados de Mo. La formación involucra gran variedad de especies cristalinas o polimolibdatos de amonio cuya composición depende de la relación Mo-amoniaco y de la naturaleza del ácido. Estos se transforman generando la obtención del compuesto $(\text{MoO}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$. Esta fase sólida permite, a su vez, la obtención de MoO_3 de alta pureza por descomposición térmica.

Capitulo 5. Preparación Pruebas Preliminares para recuperación de Mo.

Con el fin de evaluar la solubilidad del Mo en la escoria, se prepararon distintos procedimientos para su trabajo y recuperación en forma líquida del metal, se realizaron distintas soluciones lixiviantes.

5.1 Pruebas Preliminares.

Se inicio con un muestreo de la escoria a la salida de los molinos 1, 2 y 3, la cual tiene un flujo masico de 90 ton/hr. realizando las siguientes actividades:

- Cálculo de la humedad de la pulpa.
- Roleo y cuarteo de la escoria.
- Clasificación en muestras de 1 kg.
- Análisis granulométrico.

5.1.1 CÁLCULO DE LA HUMEDAD DE LA PULPA.

Se tomó una muestra de la pulpa de la escoria en la salida de los molinos, de la cual se peso 1 kg en base húmeda, y se sometió a un secado en las estufas del laboratorio, por 24 horas a 105 °C. Posteriormente se pesa la muestra de escoria en base seca resultando 25,6% de humedad. Con esto se puede ya contar con un % de H₂O para posteriores tratamientos y tener un ahorro significativo del recurso.

5.1.2 ROLEO Y CUARTEO DE LA ESCORIA.

Se procedió a homogenizar la muestra de escoria alrededor de 30 kg, realizando un Roleo y un cuarteo, para así dejarla como una muestra representativa y enviarla a un análisis químico por Cu, Mo, Fe, Fe₃O₄ y SiO₂.

5.1.3 CLASIFICACION EN MUESTRAS DE 1 KG.

Se clasificaron las muestras en bolsas de 1 kg, selladas así manteniendo su humedad, para el posterior trabajo con ellas en los procedimientos de lixiviación, curado ácido, tostación, IX y precipitación.

5.2 PREPARACION DE EQUIPOS

Con el fin de ubicar y obtener los instrumentos y equipos necesarios para el trabajo en sí, se preparo:

- Reactor de lixiviación
- Tambor aglomerador para el curado acido
- Mufla para la tostacion de escorias.
- Filtro a con aire a presion.



Figura N 8: Filtro a presion



Figura N 9: Reactor de Lixiviacion



Figura N 10: Mufla para tostacion



Figura N 11: Tambor aglomerador

5.2.1 REACTOR DE LIXIVIACIÓN.

De acuerdo a la disponibilidad de materiales en el laboratorio se pudo armar un reactor de lixiviación agitada de 10 lt, de vidrio, en una estructura metálica, en la cual también se deja en posición el agitador magnético. El cual está cerrado a presión atmosférica, teniendo en la tapa superior boquillas de entrada para mediciones de concentración para su posterior cinética de lixiviación.

5.2.2 TAMBOR AGLOMERADOR PARA CURADO ÁCIDO.

Para obtener este equipo se ocuparon tambores de 10 lt, para pruebas con 1 kg de escoria, mezclándola con ácido sulfúrico y agua.

Se ocupará en una estructura con dos rodillos con velocidad regulable, y programable por 60 min como máximo.

5.2.3 MUFLA PARA LA TOSTACIÓN DE ESCORIAS.

El equipo que se utilizó es un horno de síntesis "Vulcan Box Furnace", con controles programables, con un rango de temperatura de (55 – 1100) °C, la cual tiene una salida de gases en la parte posterior, esto se trabajó bajo campana, para la eliminación de gases.

Con este equipo se pudo transformar el principal problema que hay en la escoria el cual es la magnetita, transformándola a hematita, compuesto insoluble en ácido.

5.3 PROCEDIMIENTO GENERAL

Respecto a las diversas actividades realizadas, no se encontraron mayores problemas en cuanto a revisión bibliográfica lo que permitió cumplir el primer objetivo de plantear los métodos propuestos.

En cuanto al procedimiento a utilizar, la información encontrada permitió determinar una buena metodología a los objetivos planteados, que debiese permitir determinar la hipótesis planteada.

Esta metodología involucra la utilización de Escoria que se alimenta a la flotación de minerales en la Planta de Colon en la División el Teniente.

Se Realizaran diferentes pruebas para así encontrar la Solución PLS con mayor concentración de Mo.

Para esto se busco información sobre los posibles métodos, llegando a la conclusión de usar 4 métodos, los cuales se explicaran más abajo.

1. Lixiviación Directa en Medio Alcalino usando NaOH y NH₄OH.
2. Lixiviación Directa en Medio Acido usando H₂SO₄ a diferentes concentraciones.
3. Curado Acido + Lixiviación en Medio Acido usando H₂SO₄.
4. Curado Acido + Tratamiento Térmico 700 °C + Lixiviación Acida.

5.3.1 LIXIVIACIÓN DIRECTA EN MEDIO ALCALINO.

Preparación de muestras iniciales.

1. Tomar 30 Kg de mineral (Escoria - Alimentación a la Flotación).
2. Homogenizar la muestra, rolear.
3. Pesar 500 g de muestra, para luego secarlo en estufa hasta que este 100% base seca.
4. Pesar la muestra 100% base seca y calcular la Humedad del mineral.
5. Tomar la mayor cantidad muestras pesando 1000 g de mineral 100% base seca.
6. Guardar en bolsas selladas para mantener la humedad.
7. Tomar 100 g de mineral, pulverizar y enviar análisis por Mo, Cu, Fe, SiO₂

Lixiviación Alcalina a distintas concentraciones.

1. Tomar la muestra de escoria, y ponerla en el reactor de lixiviación.
2. Preparar soluciones lixiviantes al 28% en peso de NaOH.
3. Preparar Soluciones lixiviantes al 28% en peso de NH₄OH
4. Agregar la solución lixiviante en razón 5:1, Líquido: Sólido.
5. Lixiviar por 240 minutos, a una velocidad de 200 RPM.
6. La solución PLS obtenida, se envía a análisis, por Cu y Mo.

5.3.2 LIXIVIACIÓN DIRECTA EN MEDIO ACIDO USANDO H₂SO₄.

Lixiviación Alcalina a distintas concentraciones.

1. Tomar la muestra de escoria, y ponerla en el reactor de lixiviación.
2. Preparar soluciones lixiviantes a 0, 8, 10, 15, 25, 40, 80 gpl de H₂SO₄.
3. Agregar la solución lixivante en razón 10:1, Líquido : Sólido.
4. Lixiviar por 240 minutos, a una velocidad de 200 RPM.
5. La solución PLS obtenida, se envía a análisis, por Cu y Mo.

5.3.3 CURADO ACIDO + LIXIVIACIÓN EN MEDIO ACIDO USANDO H₂SO₄.

Realización de Curado Acido

1. Tomar 1000 g de muestra 100% base seca y agregarlas en un tambor rotatorio.
2. Agregarle 550 ml de H₂SO₄ concentrado
3. Agregar 500 ml de H₂O destilada
4. Aglomerar por 60 minutos, con una velocidad de 50 RPM.
5. El sólido obtenido como producto, dejarlo en reposo por 24 horas.

Lixiviación Acida a distintas concentraciones.

1. Tomar la calcina obtenida de la tostación, y ponerla en el reactor de lixiviación.
2. Preparar soluciones lixiviantes a 0, 10, 15, 25, 40, 80 gpl de H₂SO₄.
3. Agregar la solución lixivante en razón 10:1, Líquido: Sólido.
4. Lixiviar por 240 minutos, a una velocidad de 200 RPM.
5. La solución PLS obtenida, se envía a análisis, por Cu y Mo.

5.3.4 CURADO ACIDO + TOSTACION + LIXIVIACIÓN ACIDA.

Preparación de muestras iniciales.

1. Tomar 30 Kg de mineral (Escoria - Alimentación a la Flotación).
2. Homogenizar la muestra, rolear.
3. Pesarse 500 gr de muestra, para luego secarlo en estufa hasta que este 100% base seca.
4. Pesarse la muestra 100% base seca y calcular la Humedad del mineral.
5. Tomar la mayor cantidad de muestras pesando 1000 g de mineral 100% base seca.
6. Guardar en bolsas selladas para mantener la humedad.
7. Tomar 100 g de mineral, pulverizar y enviar análisis por Mo, Cu, Fe, SiO₂

Realización de Curado Acido

1. Tomar 1000 g de muestra 100% base seca y agregarlas en un tambor rotatorio.
2. Agregarle 550 ml de H₂SO₄ concentrado.
3. Agregar 500 ml de H₂O destilada.
4. Aglomerar por 60 minutos, con una velocidad de 50 RPM.
5. El sólido obtenido como producto, dejarlo en reposo por 24 horas.

Tratamiento Térmico

1. Se toma la muestra reposada obtenida del Curado Acido y se deposita de forma uniforme en una mufla Vulcan 500.
2. Se programa la mufla, para que se establezca la temperatura en 700 °C por 90 minutos.
3. Retirar la calcina obtenida después de los 90 minutos de tostación, dejarla 1 hr para su enfriamiento.

Lixiviación Acida a distintas concentraciones.

1. Tomar la calcina obtenida de la tostación, y ponerla en el reactor de lixiviación.
2. Preparar soluciones lixiviantes a 0, 10, 15, 25, 40, 80 gpl de H_2SO_4 .
3. Agregar la solución lixivante en razón 10:1, Líquido: Sólido.
4. Lixiviar por 240 minutos, a una velocidad de 200 RPM.
5. La solución PLS obtenida, se envía a análisis, por Cu y Mo.

Capitulo 6. Pruebas Preliminares.

Respecto a las diversas actividades realizadas, no se encontraron mayores problemas en cuanto a revisión bibliográfica lo que permitió cumplir el primer objetivo de plantear los procesos propuestos.

En cuanto al procedimiento a utilizar, la información encontrada permitió determinar una buena metodología a los objetivos planteados. Esta metodología involucra la utilización de Escoria que se alimenta a la flotación de minerales en la Planta de Colon en la División el Teniente.

Se Realizaron diferentes pruebas para así encontrar la Solución PLS con mayor concentración de Mo. Para esto se busco información sobre los posibles métodos, llegando a la conclusión de usar 4 procesos, los cuales se explicaran más abajo.

1. Lixiviación Directa en Medio Alcalino usando NaOH y NH_4OH .
2. Lixiviación Directa en Medio Acido usando H_2SO_4 a diferentes concentraciones.
3. Curado Acido + Lixiviación en Medio Acido usando H_2SO_4 .
4. Curado Acido + Tratamiento Térmico 700 C + Lixiviación Acida.

6.1 PRUEBAS DE LIXIVIACION DIRECTA EN MEDIO ALCALINO.

Se procedió al proceso de lixiviación por agitación con NaOH y NH₄OH para la recuperación de metales valiosos como el Mo y el Cu, los cuales se encuentran en 0.2 y 1.1 % respectivamente, además del Fe presente que llega al 45%, relacionado de forma importante en la Magnetita (Fe₃O₄), principal problema para la lixiviación ya que es altamente soluble en H₂SO₄, por lo que el consumo de ácido aumenta en proporción a la cantidad de magnetita presente en el mineral, por lo cual se realizaron lixivaciones en medio alcalino, así evitando la disolución de la mayoría del Fe presente.

Las variables del proceso fueron las siguientes:

- Velocidad de Lixiviación : 200 rpm
- Tiempo de Lixiviación : 240 min
- Razón L:S : 5:1
- Cantidad Escoria tratada : 100 g
- Solución Lixivante : 1 lt
- [NaOH] Solución Lixivante : 28% peso
- [NH₄OH] Solución Lixivante : 28% peso

Los resultados obtenidos de las pruebas se muestran en la Tabla N 7.

Medio Alcalino	Recuperación Mo	Recuperación Cu	Recuperación de Fe
NH ₄ OH, 28%	2,54%	6,78%	1,02%
NaOH, 28%	1,30%	4,56%	1,56%

Tabla N 7: Recuperación de Mo, Cu y Fe en medio alcalino.

La recuperación de Mo y Cu en la lixiviación con hidróxido de amonio, son claramente bajas con un 2,54% de Mo y un 6,78% de Cu, las cuales se pueden observar en la figura N 12.



Figura N 12: Solución PLS obtenida de la lixiviación con NH_4OH

En el caso del NaOH , la recuperación es más baja comparada con la del Hidróxido de Amonio, las cuales son 1.3% de Mo y 4.56% de Cu. Estas se pueden observar en la figura N 13.



Figura N 13: Solución PLS obtenida de la lixiviación con NaOH .

6.2 PRUEBAS DE LIXIVIACION DIRECTA EN MEDIO ACIDO

Respecto a la Lixiviación Directa se realizaron varias lixiviaciones en diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (8, 10, 15, 25, 40, 80 gpl) por 240 minutos, con una razón 10:1 líquido: sólido (Ver Figura N 14), obteniendo a simple vista altas recuperaciones de Fe por el color de la solución (Verde) observado en la Figura N 15, enviándose a análisis por Absorción Atómica por Mo, Fe y Cu.

Variables del Proceso:

- Velocidad de Lixiviación : 200 rpm
- Tiempo de Lixiviación : 480 min
- Razón L:S : 10:1
- Cantidad Escoria tratada : 100 g
- Solución Lixivante : 1 lt
- [H₂SO₄] Solución Lixivante : 8, 10, 15, 25, 40, 80 gpl



Figura N 14: Lixiviación Directa en medio ácido

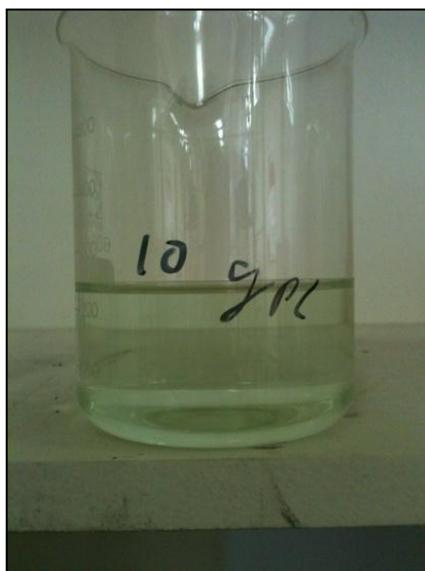


Figura N 15: Solución obtenida de Lixiviación Directa en medio ácido.

Los resultados de la lixiviación, se muestran en la Tabla N 8. Estos aumentan considerablemente con respecto al medio alcalino.

Lix. Acida	Ppm (Cu)	% rec (Cu)	Ppm (Mo)	% rec (Mo)	gpl (Fe)	% rec (Fe)
8 g/lt	69	6,27%	0,08	0,04%	3,8	8,44
10 g/lt	75	6,82%	0,53	0,27%	4	8,89
15 g/lt	100	9,09%	1,24	0,62%	5,7	12,67
25 g/lt	150,4	13,67%	20,35	10,18%	9,4	20,89
40 g/lt	367,44	33,40%	68,9	34,45%	18,3	40,67
80 g/lt	397,5	36,14%	75,54	37,77%	37,4	83,11

Tabla N 8: Recuperación de Mo, Cu y Fe en medio ácido con lixiviación directa.

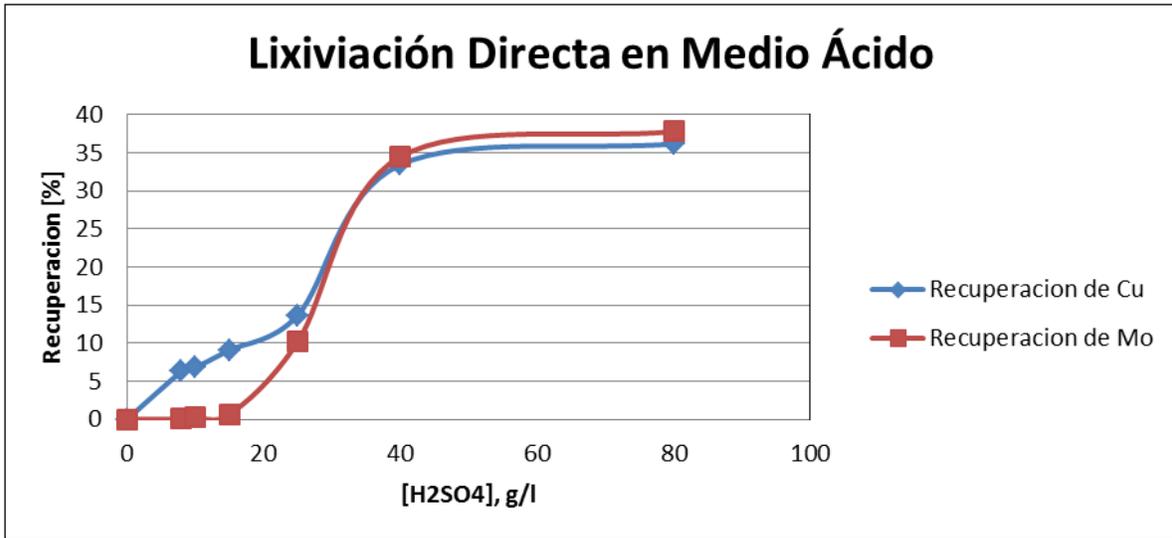


Grafico N 6: Recuperación de Mo y Cu a diferentes concentraciones.

6.3 PRUEBAS DE CURADO ACIDO Y LIXIVIACION EN MEDIO ACIDO.

En relación al segundo proceso planteado, se realizo un curado acido en tambores de 10 lt con una composición de 40% escoria, 40% H₂SO₄ y 20% de H₂O en peso, asimilándolo a un tambor aglomerador por 60 minutos. Con este paso la masa aumento en un 150% aproximadamente, todo esto por la adición de H₂SO₄ y H₂O posterior al curado se deja en reposo por 24 horas (Ver figura N 16), para una posterior lixiviación ácida con diferentes concentraciones de H₂SO₄ (8, 10, 15, 20, 25, 40, 80 gpl) por 240 minutos, con una razón 10:1 Liquido: Solido (Ver Figura N 17) enviándose a análisis los PLS resultantes por Mo, Cu y Fe.

Variables del Proceso:

- Velocidad del Curado : 50 rpm.
- Tiempo de Curado : 60 min.
- Tiempo de reposo Curado : 24 Hr.
- Velocidad de Lixiviación : 200 rpm.
- Tiempo de Lixiviación : 240 min.
- Razón L:S : 10:1
- Cantidad Escoria tratada : 100 g.
- Solución Lixivante : 1 lt.
- [H₂SO₄] Solución Lixivante : H₂O, 10, 15, 25, 40, 80 gpl.



Figura N 16: Escoria Post Curado Acido.



Figura N 17: Solución obtenida de Lixiviación Post curado acido.

Lix. Acida	Ppm (Cu)	% rec (Cu)	Ppm (Mo)	% rec (Mo)	gpl (Fe)	% rec (Fe)
H ₂ O	100	9,09%	0,1	0,05%	3,78	8,42
10 g/l	123	11,18%	1,23	0,62%	3,84	8,54
15 g/l	127	11,55%	5,3	2,65%	4,76	10,57
25 g/l	170,52	15,50%	25,3	12,65%	7,63	16,96
40 g/l	392,4	35,67%	72,5	36,25%	16,13	35,84
80 g/l	407,30	37,03%	89,4	44,70%	31,26	69,47

Tabla N 9: Recuperación de Mo, Cu y Fe desde lixiviación post curado acido.

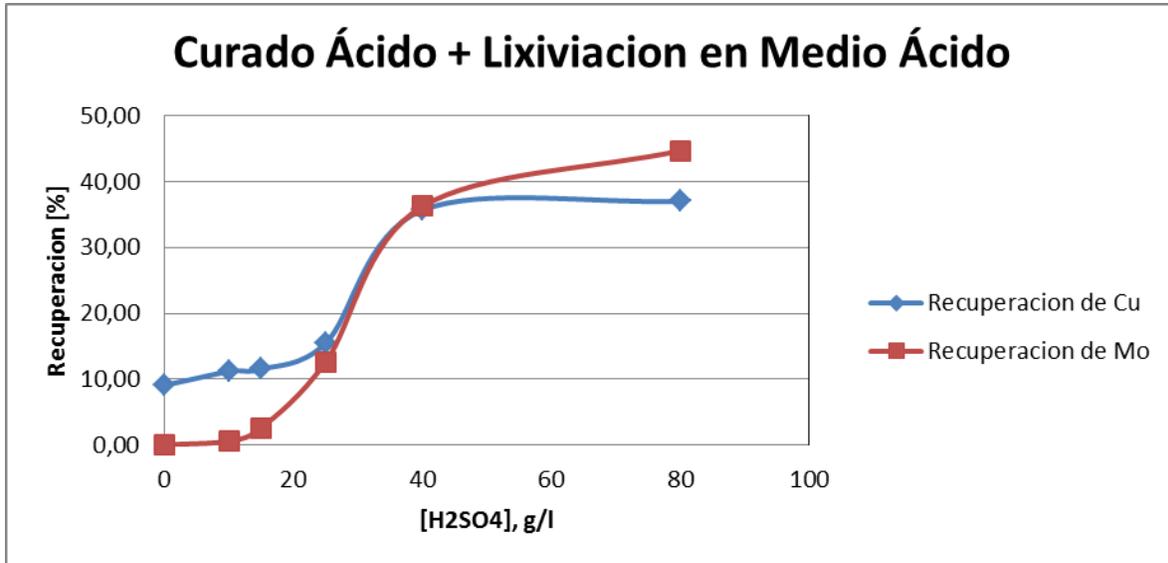


Grafico N 7: Recuperación de Mo y Cu a diferentes concentraciones.

6.4 PRUEBAS DE CURADO ACIDO, TOSTACION Y LIXIVIACION EN MEDIO ACIDO.

Finalizando la experiencia anterior se realizo el procedimiento planteado N 4, un tratamiento de 700 °C (ver Figura N 18), lo cual se asemeja a una tostación Sulfatante, transformando la mayoría de la magnetita a hemetita a presión atmosférica, la cual es insoluble en H₂SO₄, por lo que se espera una mejor recuperación de Mo, pero a la vez ocupar un procedimiento pirometalúrgico, lo que lleva a un mayor gasto energético. Posterior al tratamiento térmico, se realizo la lixiviación (Ver Figura N 19) a diferentes concentraciones de H₂SO₄.



Variables del Proceso:

- Velocidad del Curado : 50 rpm
- Tiempo de Curado : 45 min
- Tiempo de reposo Curado : 24 Hrs
- Tratamiento 700 C : 40 min
- tiempo de enfriamiento : 120 min
- Velocidad de Lixiviación : 200 rpm
- Tiempo de Lixiviación : 240 min
- Razón L:S : 10:1
- Cantidad Escoria tratada : 100 g
- Solución Lixivante : 1 lt
- [H₂SO₄] Solución Lixivante : 8, 10, 13, 15, 20, 25 gpl

A continuación se muestran imágenes de la tostación de escorias y la lixiviación de la calcina obtenida.

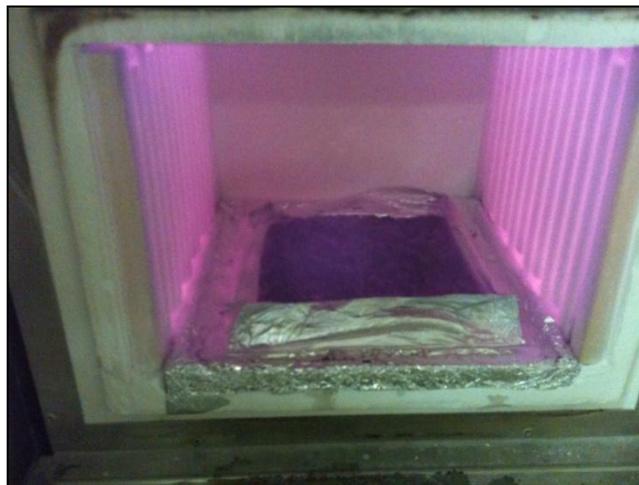


Figura N 18: Tratamiento térmico 700 °C, en Mufla Vulcan 500.



Figura N 19: Lixiviación de Escoria Curada y Post Tratamiento Térmico 700 C.

Se puede notar un cambio en el color de la escoria, esto debido a la transformación de Magnetita a Hematita, la cual es de un color rojo intenso.

Las recuperaciones de Cu y Mo son apreciablemente superiores a los demás procesos planteados, teniendo en cuenta que la lixiviación a los 30 g/lit tiene su punto máximo.

Lix. Acida	Ppm (Cu)	% rec (Cu)	Ppm (Mo)	% rec (Mo)	gpl (Fe)	% rec (Fe)
H ₂ O	680,8	61,89%	48,2	44,10%	1,7	3,78
10 g/lit	700,5	63,68%	52,6	46,30%	1,73	3,84
15 g/lit	725,5	65,95%	100,3	50,15%	1,82	4,04
20 g/lit	757,63	68,88%	132,5	56,25%	1,97	4,37
30 g/lit	774,9	70,45%	134,84	67,42%	2,32	5,16
50 g/lit	776,5	70,59%	135,12	67,56%	2,54	5,64

Tabla N 10: Recuperación de Cu y Mo post curado, tostación y lixiviación.

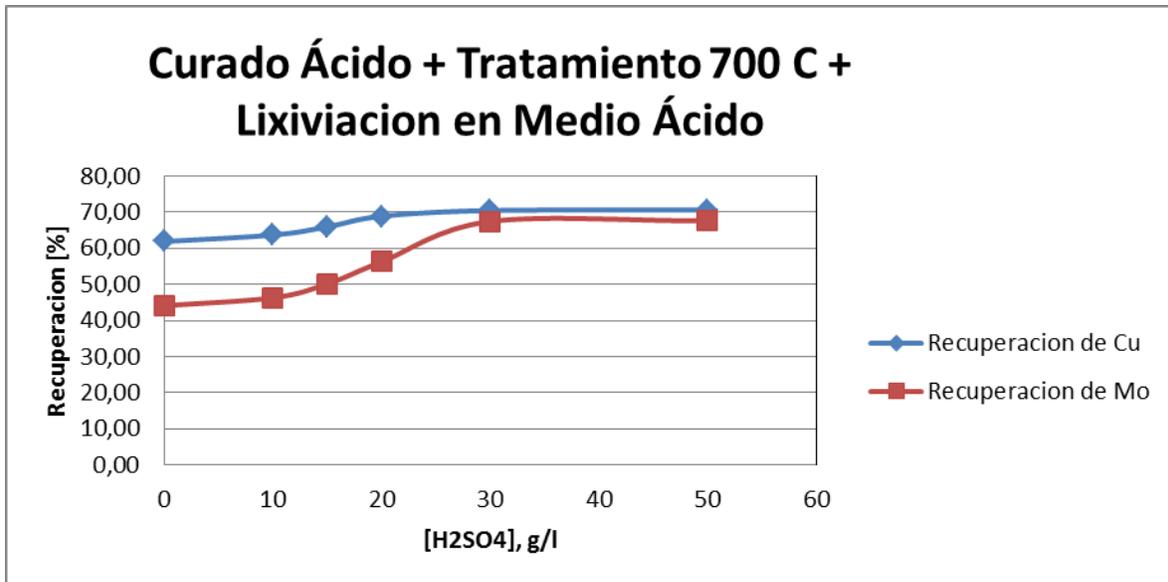


Grafico N 8: Recuperación de Cu y Mo, Curado acido - Tostación - Lixiviación en medio Acido

De acuerdo a los datos obtenidos, se decidió realizar el análisis al tiempo de lixiviación con la concentración de 30 g/lit de H₂SO₄.

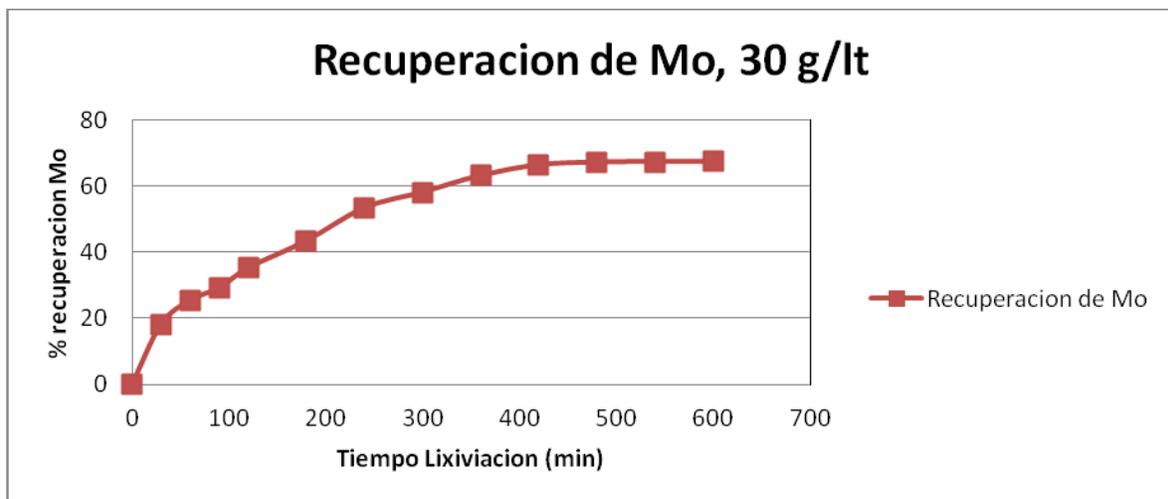


Grafico N 9: Recuperación Mo a 30 g/lit de Acido Sulfúrico.

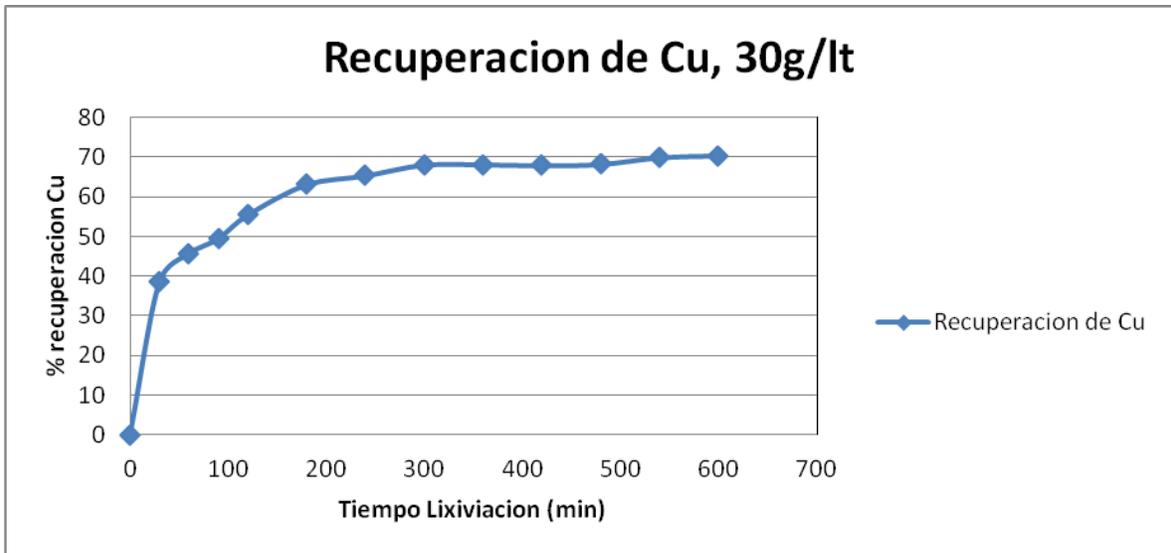


Grafico N 10: Recuperación Cu a 30 g/lt de Acido Sulfúrico.

6.4.1 ESTADO FISICO DE LA ESCORIA DURANTE EL PROCESO.

La escoria en el proceso completo tuvo varias apariencias y colores, por lo que se detalla a continuación desde su estado inicial a su estado final.

1. Escoria en su estado inicial (Alimentación a la Flotación convencional).

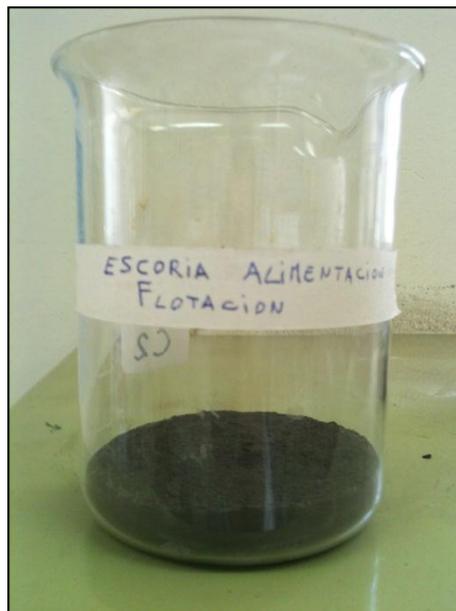


Figura N 20: Escoria en su estado inicial.

2. Escoria posterior al Curado Acido y reposo por 24 horas.



Figura N 21: Escoria post Curado Acido

3. Tratamiento Térmico en Horno Vulcan 500.

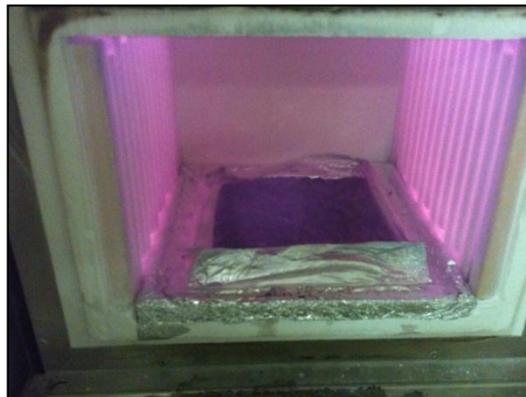


Figura N 22: Escoria en proceso de tostación a 700 C.

4. Escoria posterior al Tratamiento Térmico de 700 C, identificando 2 colores (rojo y amarillo).



Figura N 23: Escoria Post tratamiento térmico.

6.5 DISCUSIONES.

La dificultad en extraer el Mo desde escorias de fundición de Cu se debe a la asociación del Mo tanto con el Fe, como el Mo iónico aparentemente disuelto en la fase fayalítica. Adicionalmente es probable que la presencia de estos compuestos se encuentre en un tamaño de grano muy fino y disperso.

Por estas razones, para extraer el Mo se requiere romper químicamente estas estructuras.

Se plantearon para este desarrollo del tema la formación de especies solubles en ácido, como son los sulfatos de Cu y molibdatos de Cu, la cual generó dos etapas anteriormente realizadas que se explicaran teóricamente por qué se utilizará.

6.5.1 CURADO ACIDO.

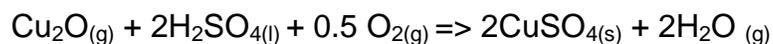
Esta digestión acida total de la escoria con ácido sulfúrico para formar sulfatos de Fe, sulfatos de Cu, silicatos de Fe y liberar el Mo en forma iónica.

Las reacciones supuestas se expresan a continuación:

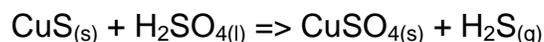
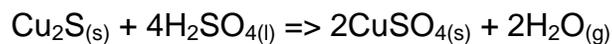
- **Descomposición de la fayalita:**



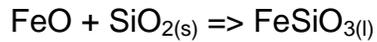
- **Sulfatación del óxido de Cu:**



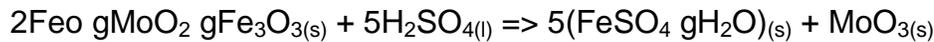
- **Sulfatación de los sulfuros de Cu:**



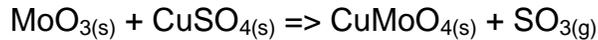
- **Formación del silicato de Fe:**



- **Descomposición de la espinela de Mo:**



- **Formación del molibdato de Cu:**

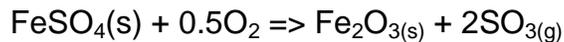


6.5.2 TOSTACIÓN DE LA ESCORIA CURADA.

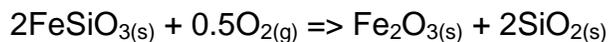
Esta descomposición térmica de la masa obtenida en el curado ácido, tiene por objetivo fijar el Fe y la sílice en forma insoluble como Fe_2O_3 (hematita) y SiO_2 , a la vez también estabilizar el Cu como sulfato soluble y el Mo como molibdato de Cu y óxidos.

Las reacciones Supuestas se expresan a continuación:

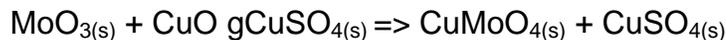
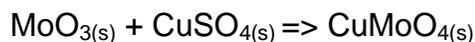
- **Descomposición de los sulfatos ferrosos y férrico:**



- **Descomposición del silicato de Fe:**



- **Formación del molibdato de Cu**



Finalmente, se puede especificar que este proceso tiene importantes características que los diferencian de otros estudiados en el pasado y que representa una buena opción ya que entre los aspectos a destacar están:

1. No disuelve la Silice.
2. Disuelve muy poco Fe
3. Permite recuperar bastante acido empleado en la etapa de sulfatación.
4. Genera un residuo solido del que puede recuperarse el Fe (Hematita) y la sílice como concentrados separados.

Capitulo 7. Pruebas Finales.

7.1 PRUEBAS DE INTERCAMBIO IONICO.

La resina de intercambio iónico utilizada es la Lewatit MP 62 la cual actua como intercambiadora de aniones en este caso el Mo^{+6} obtenido de la lixiviación de la escoria, resina la cual fue proporcionada por la empresa LANXESS S.A., empresa encargada de distribuir productos de la empresa alemana LEWATIT.

La solución obtenida de lixiviación se registro con 135,12 ppm de Mo, dato importante con el que se realizaron los cálculos de diseño de la columna de intercambio iónico.

7.1.1 CÁLCULOS DE DISEÑO.

Se realizaron los cálculos necesarios para determinar el volumen de resina necesario de utilizar dependiendo de las condiciones que se detallan en la tabla N 11.

Resina	Lewatit MP 62	Unidades
Altura de la Columna	50	Cm
Diámetro de la Columna	2	Cm
Altura de Resina	10	Cm
π	3.14	
PM Mo	95.94	g/mol
Concentración Mo en Solución	135.12	mg/l
Capacidad de Carga de la Resina	1.7	eq/l

Tabla N 11: Datos de diseño columna de IX.

7.1.1.1 Volumen de Resina

Volumen de resina = $A \times H$

En donde A y H corresponden al área y altura de la columna respectivamente.

$$A = \frac{D^2 \times \pi}{4}$$

Reemplazando los valores mostrados en la Tabla N XX, obtenemos el volumen de resina necesario a utilizar que será denominado como BV.

$$BV = 31.4[cm^3] = 0.0314$$

Conocido el volumen de resina se debe calcular el flujo mínimo y máximo a utilizar, para calcular estos flujos se deben utilizar las siguientes relaciones:

$$Flujo\ Mínimo = 5 \times \frac{BV}{hr}$$

$$Flujo\ Máximo = 30 \times \frac{BV}{hr}$$

Utilizando estas relaciones obtenemos:

$$Flujo\ Mínimo = 157 \left[\frac{cm^3}{hr} \right] = 2.62 \left[\frac{ml}{min} \right]$$

$$Flujo\ Máximo = 942 \left[\frac{cm^3}{hr} \right] = 15.70 \left[\frac{ml}{min} \right]$$

7.1.1.2 Volumen de solución de Lixiviación a tratar.

Para determinar el volumen de solución de lixiviación se realizaron los siguientes cálculos.

Equivalentes tratables por la resina = Capacidad de Carga de Resina × BV

$$*Equivalentes tratables por la resina = 0.05338 [eq]*$$

$$*Moles de Mo en solución = \frac{Concentracion de Mo en solución}{Peso Molecular Mo}*$$

$$*Moles de Mo en Solución = 0.00141 \left[\frac{mol}{lt} \right]*$$

$$*Volumen máximo a tratar = \frac{Equivalentes tratables por la resina}{Moles de Mo en Solución}*$$

$$*Volumen máximo a tratar = 37.94 [lt]*$$

$$*Tiempo de Extracción = \frac{Volumen máximo a tratar}{Flujo}*$$

$$*Tiempo de Extracción flujo mínimo = 14479 [min]*$$

$$*Tiempo de Extracción flujo máximo = 2416 [min]*$$

$$*Tiempo de Extracción Utilizado (20 BV) = 3624 [min]*$$

7.1.2 Etapa de Extracción y Elusión

En la etapa de extracción como se mencionó anteriormente se contactó la resina Lewatit MP 62 con la solución de Lixiviación de la escoria previamente curada y tostada, cuya concentración es de 135.12 ppm este proceso se realizó según el procedimiento explicado a continuación:

1. A la columna que se encuentra con agua destilada se le agregó la resina de manera de completar el volumen calculado, la resina debe ser bien compactada para evitar que queden espacios con aire.
2. A la resina ya instalada se agregó una pequeña cantidad de ácido sulfúrico para su protonización, en este momento la resina está preparada para el proceso de extracción.
3. Se agrega la solución de lixiviación a la columna utilizando el flujo de 20 BV anteriormente calculado, el sistema se deja actuar el tiempo correspondiente y se realiza una toma de muestra cada 4 hr, para elaborar la curva de extracción.
4. Una vez terminado el proceso de extracción, se lleva a cabo la etapa de elución, en donde la columna que se encuentra con la resina cargada se contacta con una solución de NH_4OH al 14 %, a la un cuarto del flujo utilizado en la extracción, ósea 5 BV, para así obtener flujos con 1 gpl de Mo aproximadamente, teniendo una solución amoniacal y poder trabajar con la precipitación de Molibdato de amonio.
5. Terminado el proceso de elución se toma la muestra de la solución rica en Mo obtenido en esta etapa.
6. Las muestras de la etapa de extracción y la muestra de la etapa de elución son enviadas a análisis de absorción atómica para determinar la concentración de Mo en cada una de estas.

Para estudiar el comportamiento de la resina en ciclo de extracción y elusión, se realizan 7 ciclos consecutivos utilizando la misma resina y a si conocer la capacidad de regeneración de esta, En la figura N 24, se puede observar la columna ocupada para IX.



Figura N 24: Columna Intercambio Iónico.

7.1.3 Resultados

El análisis de absorción atómica de las muestras enviadas a analizar arrojaron los resultados que se muestran en la tabla N 12. En el primer ciclo se trabajo con los

38 lt para verificar su carga máxima, posterior a eso se trabajo con 8 lt en cada ciclo.

Ciclo	Mo [g] Inicial SLN	Mo [g] Final SLN	Mo [g] Extracción	Mo [%] Recuperado En resina
1	5.13	0.1145	5.0155	97.77
2	1.08	0.0235	1.0565	97.82
3	1.08	0.0616	1.0184	94.30
4	1.08	0.0913	0.9887	91.55
5	1.08	0.1042	0.9758	90.35
6	1.08	0.1252	0.9548	88.41
7	1.08	0.1785	0.9015	83.47

Tabla N 12: Contenido de Mo en la solución PLS de lixiviación y resultados de extracción.

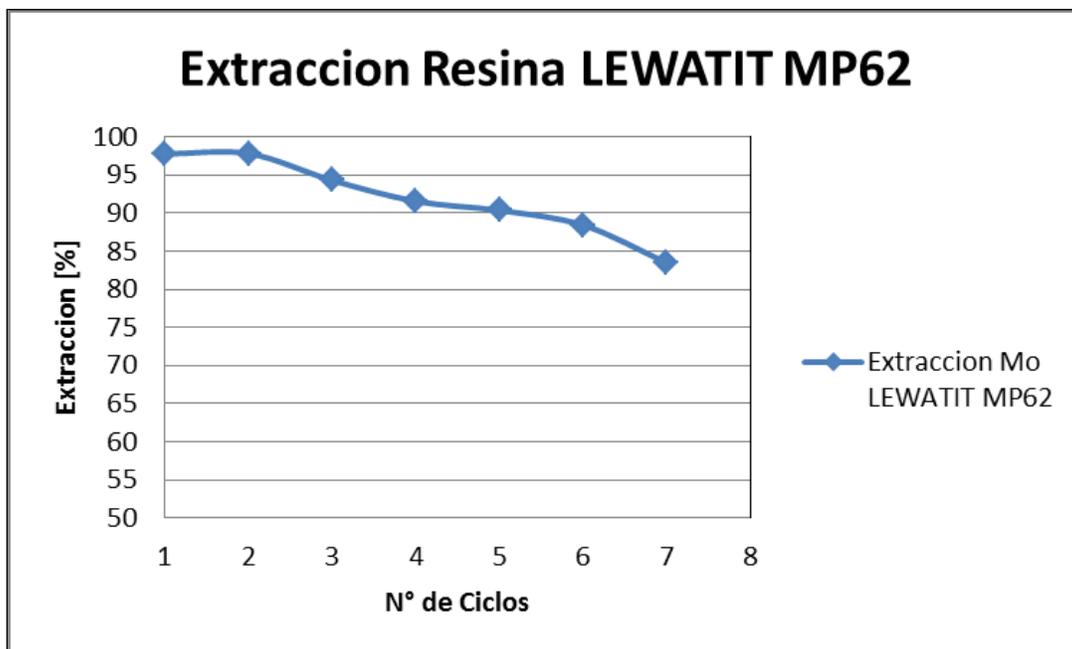


Grafico N 11. Curva Extraccion Resina LEWATIT MP62.

En las pruebas de Elusión se hicieron pasar 5 lt de la solución con un 15% de Hidróxido de Amonio, a 2.62 [ml/min] en el primer ciclo, y desde el segundo al séptimo ciclo se hacen pasar 1 lt al mismo flujo que el primer ciclo.

Ciclo	Mo [g] Inicial En resina	Tiempo [hr] Elusión	Mo [gpl] en solución amoniaca	Mo [%] recuperado
1	5.0155	32	0.9845	98.14
2	1.0565	7	0.9952	94.19
3	1.0184	7	0.9642	94.67
4	0.9887	7	0.9121	92.25
5	0.9458	7	0.9145	93.71
6	0.9548	7	0.8901	93.22
7	0.9015	7	0.8124	90.15

Tabla N 13: Contenido final de Mo en Solución Amoniaca.

Con los resultados puestos anteriormente, viendo la concentración de Mo en la solución amoniaca obtenida de la elusión, se puede pasar a la última etapa del proceso "La Obtención de Molibdato de Amonio" como producto comercial.

7.2 PRUEBAS DE PRECIPITACION DE MOLIBDATOS DE AMONIO.

Se ha realizado una búsqueda del tema a investigar, buscando procesos similares sobre la obtención de molibdatos de amonio, con sus respectivas condiciones de operación.

Encontrándose información electrónica por medio de buscadores académicos y científicos, archivos en pdf, patentes chilenas y de otros países, que sirvieron de ayuda para realizar la experiencia en el laboratorio.

También se busco información referente a los análisis químicos de Mo y Cu, obteniéndose una lista de materiales y metodologías de trabajo, provenientes de libros de química.

En cuanto al procedimiento a utilizar, la información encontrada permitió determinar una buena metodología.

Esta metodología involucra la utilización de una solución proveniente del proceso anterior de Intercambio Iónico la cual tiene aproximadamente 1 gpl de Mo.

7.2.1 PROCEDIMIENTO.

1. La solución obtenida del proceso de Intercambio iónico es puesta en un vaso precipitado de 2 lt.
2. Se llena una bureta con HNO_3 , con concentración comercial.
3. Se mide el pH inicial de la solución amoniaca.
4. Se acidifica con acido nítrico hasta llegar a un pH 1,5 para la precipitación del Mo.
5. Se seca el sólido obtenido en una estufa a 105 °C por 24 horas.
6. La solución se filtra y se envía a análisis el sólido obtenido.

7.2.2 RESULTADOS

N Prueba	Mo inicial	Mo final	Mo final	% Mo
----------	------------	----------	----------	------

	[g] Solución	[g] Solución	[g] Sólido	En Solido
1	0.9845	0.0105	4.9152	99.95
2	0.9952	0.0022	0.9924	99.78
3	0.9642	0.0015	0.9629	99.84
4	0.9121	0.0009	0.9108	99.90
5	0.9145	0.0012	0.9125	99.87
6	0.8901	0.0015	0.8890	99.83
7	0.8124	0.0011	0.8108	99.86

Tabla N 14: Resultados pruebas precipitación molibdatos de amonio.



Figura N 25: Acidificación de Solución Amoniacal a pH 1.5

7.2.3 DISCUSIONES.

De acuerdo a las pruebas realizadas de IX (Tablas N 12 y N 13) y precipitación de molibdatos de amonio (Tabla N 14), el principal problema de trabajar a escala

laboratorio es la cantidad de horas por prueba que implica la realización de IX, alrededor de 3 meses, por lo que no se decidió quedar con estos resultados ya que son relativamente buenos y con una eficiencia aceptable.

7.3 BALANCE MASA POR ELEMENTOS.

De acuerdo a los procedimientos realizados y las distintas opciones de Obtención de una solución con contenido de Mo y Cu, se muestran las siguientes tablas con

el balance másico por elementos de Mo, Cu y Fe. Basados en pruebas con 100 g de escoria inicial.

7.3.1 Lixiviación Básica con NH_4OH , en mg por especie.

Elemento	Escoria Inicial	PLS	Recuperación
Mo	200	5.08	2.54%
Cu	1100	74.58	6.78%
Fe	45000	459	1.02%

Tabla N 15: Balance de masa Lixiviación básica con NH_4OH .

7.3.2 Lixiviación Básica con NaOH , en mg por especie.

Elemento	Escoria Inicial	PLS	Recuperación
Mo	200	2.6	1.30%
Cu	1100	50.16	4.56%
Fe	45000	702	1.56%

Tabla N 16: Balance de masa Lixiviación básica con NaOH .

7.3.3 Lixiviación ácida con H_2SO_4 , en mg por especie.

Elemento	Escoria Inicial	PLS	Recuperación
Mo	200	75.54	37.77%
Cu	1100	397.54	36.14%
Fe	45000	37400	83.11%

Tabla N 17: Balance de masa Lixiviación básica con NaOH .

7.3.4 Curado y Lixiviación ácida, en mg por especie.

Elemento	Escoria Inicial	Curado Ácido	PLS	Recuperación
Mo	200	200	89.4	44.70%
Cu	1100	1100	407.3	37.03%
Fe	45000	45000	31260	69.47%

Tabla N 18: Balance de masa curado y lixiviación acida con H2SO4.

7.3.5 Curado y Lixiviación ácida y tostación, en mg por especie.

Elemento	Escoria Inicial	Curado Acido	Tostacion	PLS	IX	Precipitacion	Recuperacion
Mo	200	200	200	134.84	131.83	131.76	66.88%
Cu	1100	1100	1100	774.9	---	---	70.45%
Fe	45000	45000	45000	2320	---	---	5.16%

Tabla N 19: Balance de masa curado, lixiviación y tostacion.

7.3.6 Diagrama de Bloques.

De acuerdo a las experiencias realizadas se tomo la última experiencia con la cual se pudieron tener buenas recuperaciones. Con esto se realiza el diagrama de Bloques y sus respectivos Balances por Mo, Cu y Fe en cada corriente. (Mostrados en Anexo A-4)

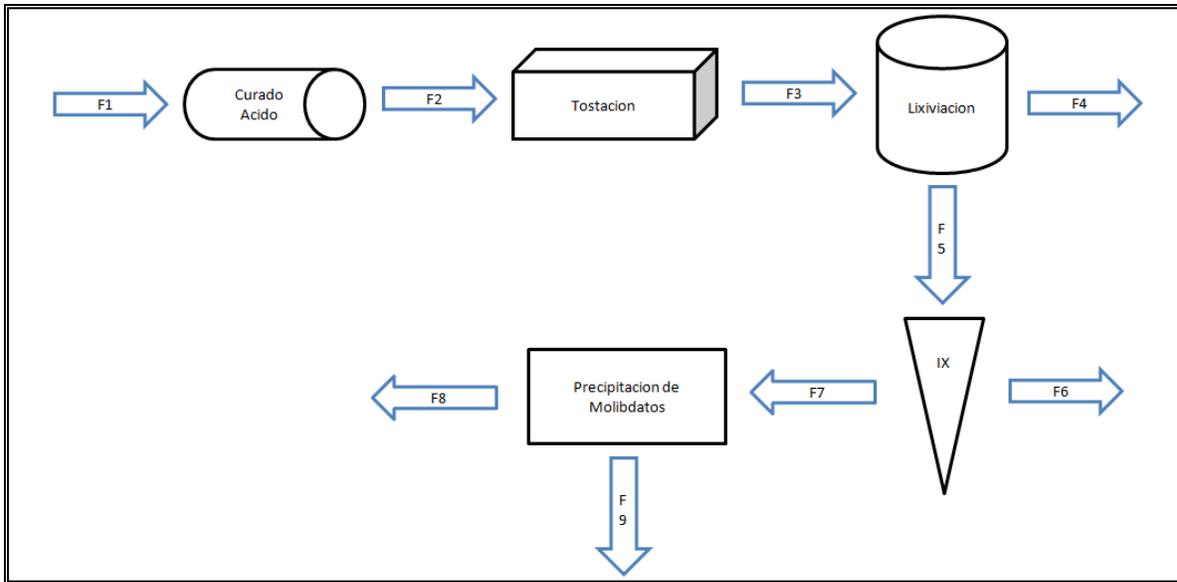


Figura N 26, Diagrama de Bloques, Recuperación de Mo desde Escorias de Fundición.

De la Figura N 26, se establecen los siguientes Flujos.

F1: Escoria Inicial. (Sólido)

F2: Escoria Curada (Sólido)

F3: Escoria Tostada (Magnetita a Hematita)

F4: Ripio Obtenido de Lixiviación. (Sólido)

F5: Solución de Lixiviación (PLS)

F6: Solución Pasante de IX

F7: Solución Amoniacal de Mo.

F8: Molibdatos de Amonio (Sólido)

F9: Solución remanente de Precipitación de Molibdatos.

Capitulo 8. Tecnología Propuesta.

De acuerdo a las pruebas realizadas, se estableció una tecnología la cual se muestra a continuación.

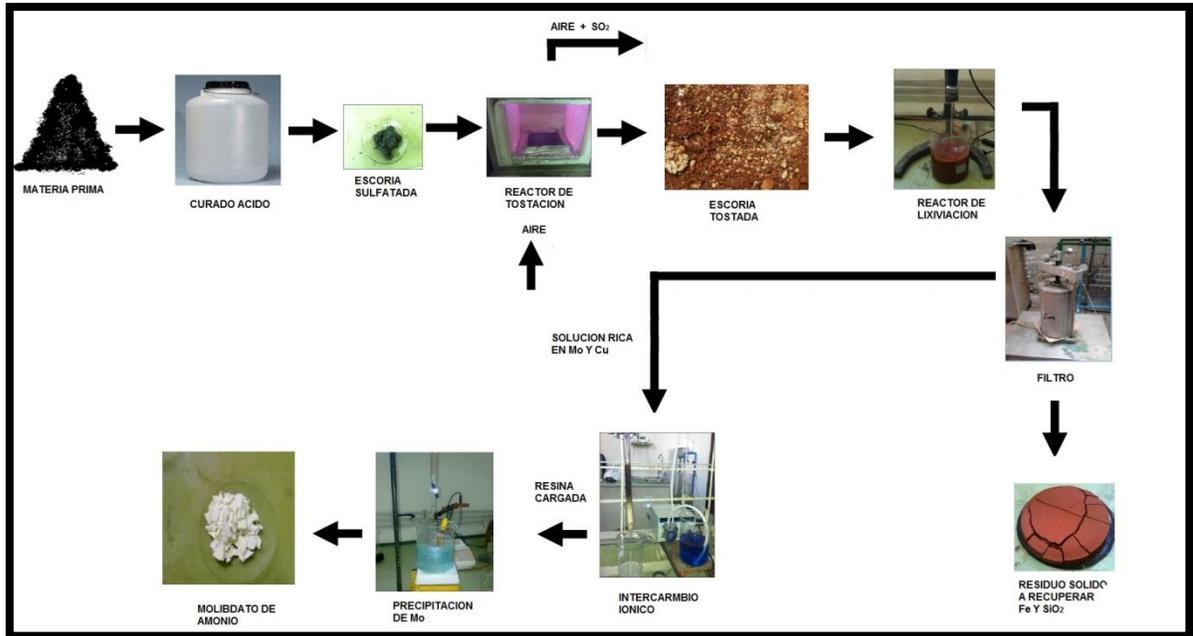


Figura N 27, Procedimiento a Utilizar a escala Laboratorio.

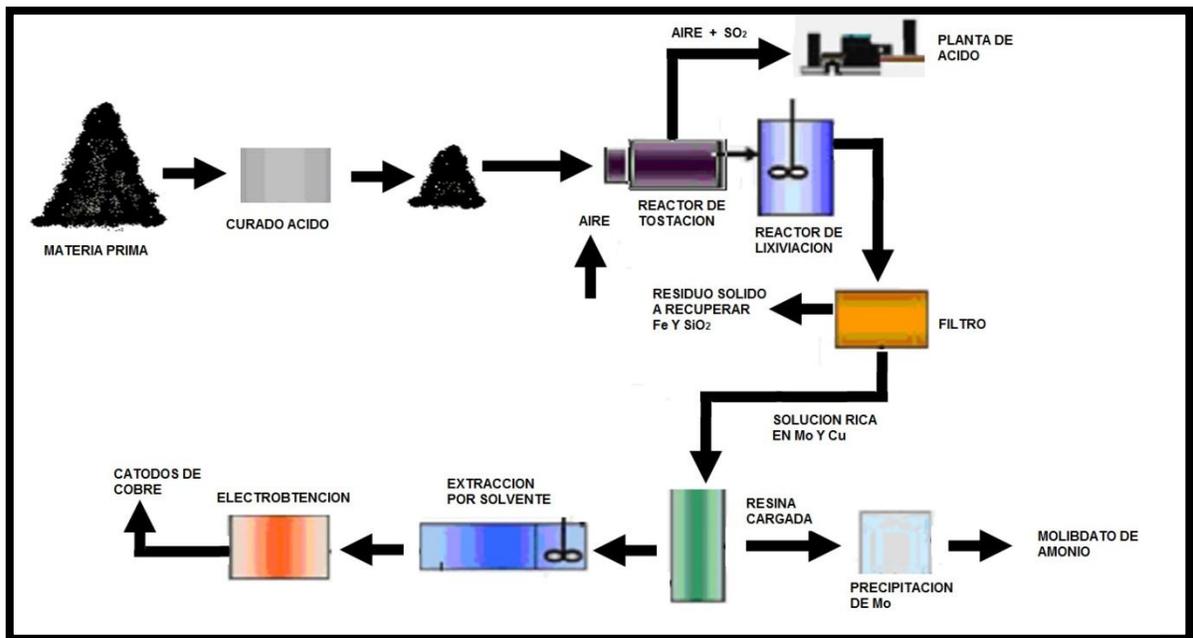


Figura N 28, Propuesta a Grandes Rasgos para proceso Industrial.

De acuerdo a la tecnología propuesta se agregan la Extracción por solvente de Cu, junto con su EW, además de los gases que emanan de la tostación de la escoria curada se envían a Planta de Acido, procesos los cuales existen en la

actualidad en la División El Teniente, y los cuales tienen disponibilidad en sus procesos.

Capítulo 9. Análisis de Pre-Factibilidad Económica

Considerando las variables del proceso y los tonelajes que se tratan en la concentradora de Colon Bajo de la Gerencia de Planta de la División El Teniente, podemos analizar si es factible económicamente, poder implementar el proceso a una escala industrial, para lo cual la División facilito los costos de inversión y de operación de una planta recuperadora de Valores activos de las escorias de fundición, debido a que se está trabajando en una patente industrial y los Valores en detalle son confidenciales.

9.1 DATOS PROCESO PROPUESTO.

Procesamiento de Escoria a celdas de Flotación (Escoria con la cual se trabajo para esta investigación).

- Flujo másico: 200 ton/h

Lo cual nos da un flujo anual para poder tomar una evaluación.

- Flujo Másico Anual: 1.750.000 ton/año

De acuerdo a los datos obtenidos en las distintas pruebas, y trabajando con la recuperación de Mo, se puede obtener la producción anual y sus ingresos por venta.

- Recuperación Mo: 67%.

9.2 COSTOS DEL PROYECTO

9.2.1 COSTOS DE INVERSION

Los Costos de Inversión por etapa facilitados por la División El Teniente son los siguientes,

Etapa	Costo Inversión en MUS\$
Curado – Tostación	27.5
Lixiviación	2.5
Intercambio Iónico	2.5
Precipitación Molibdatos	2.5
Construcción y Terrenos	4
Contingencias	1
Costo Total de Inversión	39.7

Tabla N 20, Costos de inversión planta.

9.2.2 COSTOS DE OPERACION

Los Costos de Operación para esta planta definidos por etapas, para una evaluación de 10 años esta expresada en la siguiente tabla.

Etapa	Costo por Ton de Escoria	Costo Inversión en MUS\$
Curado – Tostación	9	15.7
Lixiviación	5.74	10
Intercambio Iónico	1.5	2.6
Precipitación Molibdatos	1.9	3.3
Acido consumido (Ton)	20	35
Costo Total de Inversión	38.14	66.8

Tabla N 21, Costos de Operación planta.

9.3 INGRESOS POR VENTAS.

De acuerdo a la capacidad de procesamiento de la planta actualmente, la producción de Mo sería de 2350 Ton por año, por lo que de acuerdo al precio de venta del Mo podemos calcular los ingresos por ventas.

$$\text{Ingreso por Ventas} = \text{Precio Molibdeno} * \text{Produccion año de Molibdeno}$$

$$\text{Produccion año Mo} = 2347 \text{ ton}$$

$$\text{Precio Mo} = 17.98 \frac{\text{US\$}}{\text{lb}}$$

$$\text{Ingreso por Ventas} = 2347 \frac{\text{ton}}{\text{año}} * 17.98 \frac{\text{US\$}}{\text{lb}} * \frac{2.2 \text{ lb}}{1 \text{ kg}} * \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} = 92.864.830,08 \text{ US\$/año}$$

9.4 CONCEPTOS

9.4.1 VALOR ACTUAL NETO (VAN).

Conceptualmente, el VAN indica en cuanto más rico o más pobre se hace un inversionista por efectuar un proyecto, comparado con dejar de realizar el mejor proyecto alternativo que tiene.

Este criterio plantea que un proyecto debe aceptarse si su valor actual neto es igual o superior a cero.

Matemáticamente hablando el VAN se expresa del siguiente modo:

$$VAN = \sum_{t=1}^n \frac{(I_t - E_t)}{(1 + i)^t} - I_0$$

9.4.2 Tasa Interna de Retorno (TIR).

Corresponde a la tasa de interés que torna cero el valor actual neto de un proyecto.

El criterio de decisión indica que si la TIR del proyecto es mayor que el costo del capital, el proyecto es conveniente. De caso contrario, no es propicio ejecutarlo.

Matemáticamente hablando la TIR se expresa del siguiente modo:

$$\sum_{t=1}^n \frac{(I_t - E_t)}{(1 + r)^t} - I_0 = 0$$

Donde:

r : Tasa de interés mínima a la que se puede operar sin pérdidas.

9.5 FLUJO DE CAJA

Item/año	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Ingresos		92.864.830,08	92.864.830,08	92.864.830,08	92.864.830,08	92.864.830,08	92.864.830,08	92.864.830,08	92.864.830,08	92.864.830,08	92.864.830,08
II. Egresos (costos operacion)											
Curado - Tostacion		15.768.000,00	15.768.000,00	15.768.000,00	15.768.000,00	15.768.000,00	15.768.000,00	15.768.000,00	15.768.000,00	15.768.000,00	15.768.000,00
Lixivacion		10.056.480,00	10.056.480,00	10.056.480,00	10.056.480,00	10.056.480,00	10.056.480,00	10.056.480,00	10.056.480,00	10.056.480,00	10.056.480,00
Intercambio Ionico		2.628.000,00	2.628.000,00	2.628.000,00	2.628.000,00	2.628.000,00	2.628.000,00	2.628.000,00	2.628.000,00	2.628.000,00	2.628.000,00
Precipitacion Molibdatos		3.328.800,00	3.328.800,00	3.328.800,00	3.328.800,00	3.328.800,00	3.328.800,00	3.328.800,00	3.328.800,00	3.328.800,00	3.328.800,00
Consumo Acido		35.040.000,00	35.040.000,00	35.040.000,00	35.040.000,00	35.040.000,00	35.040.000,00	35.040.000,00	35.040.000,00	35.040.000,00	35.040.000,00
Total Egresos		66.821.280,00	66.821.280,00	66.821.280,00	66.821.280,00	66.821.280,00	66.821.280,00	66.821.280,00	66.821.280,00	66.821.280,00	66.821.280,00
Ingresos gravables		26.043.550,08	26.043.550,08	26.043.550,08	26.043.550,08	26.043.550,08	26.043.550,08	26.043.550,08	26.043.550,08	26.043.550,08	26.043.550,08
Impuestos		4.687.839,01	4.687.839,01	4.687.839,01	4.687.839,01	4.687.839,01	4.687.839,01	4.687.839,01	4.687.839,01	4.687.839,01	4.687.839,01
Utilidad Neta		21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07
III. Inversión Inicial											
Curado - Tostacion	27.448.038,00										
Lixivacion	2.527.784,00										
Intercambio Ionico	2.254.918,00										
Precipitacion Molibdatos	2.500.000,00										
Terreno	1.000.000,00										
Costo total fisico de la planta	35.730.740,00										
Ingeniería y construcción	3.000.000,00										
Contingencias	1.000.000,00										
Costo total de Inversión	39.730.740,00										
Flujo de Caja	-39.730.740,00	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07	21.355.711,07
Flujo de Caja Acumulado	-39.730.740,00	-18.375.028,93	2.980.682,13	24.336.393,20	45.692.104,26	67.047.815,33	88.403.526,39	109.759.237,46	131.114.948,52	152.470.659,59	173.826.370,66

TIR	VAN	IVAN	td
53%	\$ 103.567.820	3	8,00%

9.6 ANALISIS DE SENSIBILIDAD

El análisis económico debe señalar con la mayor exactitud los aspectos más susceptibles al cambio. Debido que están involucradas estimaciones de cantidades futuras, las cuales probablemente contendrán algún grado de error o desviación, estas desviaciones pueden tener efectos tan considerables que incluso pueden llegar a cambiar la decisión económica.

Un punto importante dentro del análisis de sensibilidad es poder identificar aquellas variables cuyas desviaciones tienen un considerable efecto en el resultado final, lo que ayuda a decidir sobre la necesidad de realizar estudios mas profundos de estas variables, para mejorar las estimaciones y reducir el grado del error.

Las variables que se tomara en cuenta de forma separada en el análisis de sensibilidad es el precio del Mo y del Acido Sulfúrico, las cuales son las variables más significativas al momento del ver la factibilidad económica del proyecto.

- V.A.N. v/s Precio de Mo.

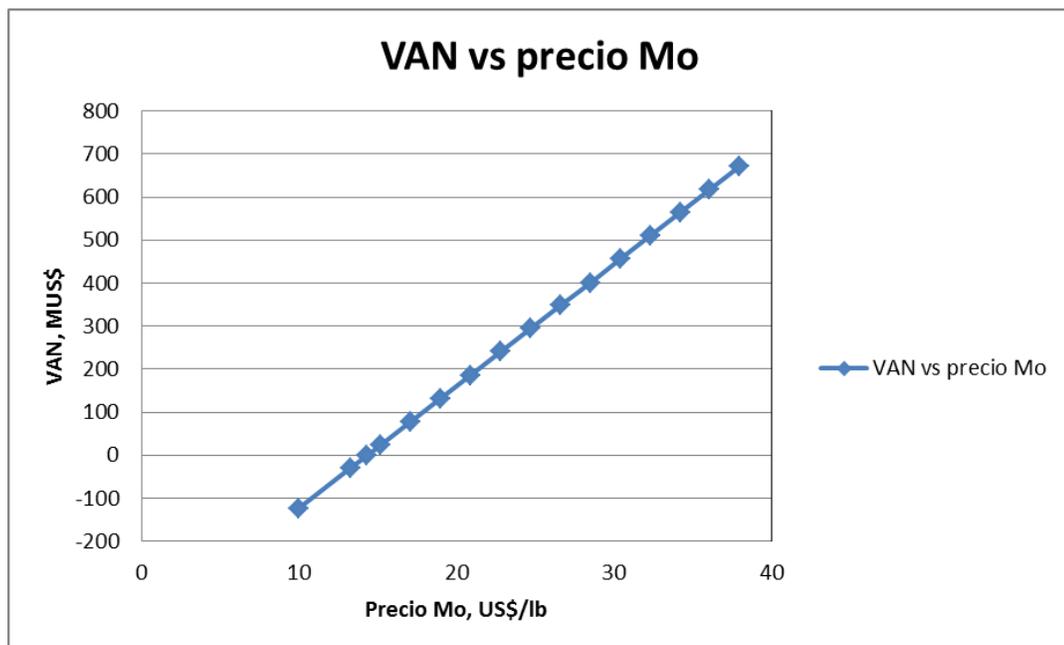


Gráfico N 12, Analisis de Sensibilidad VAN v/s Precio de Mo.

- T.I.R. v/s Precio de Mo.

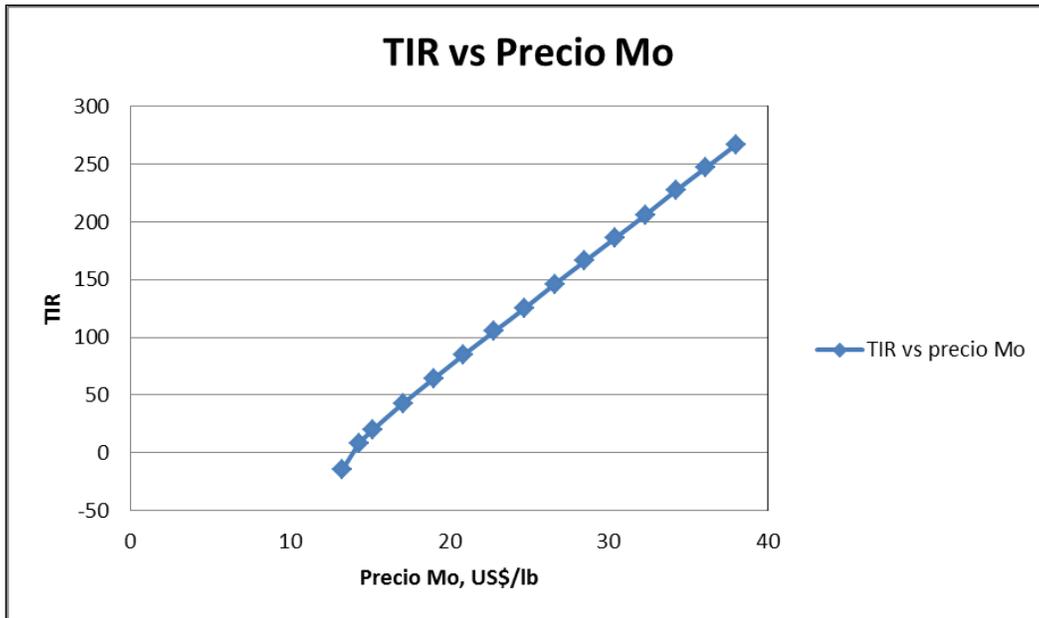


Grafico N 13, Analisis de Sensibilidad TIR v/s Precio de Mo.

- V.A.N. v/s Precio de Acido Sulfúrico.

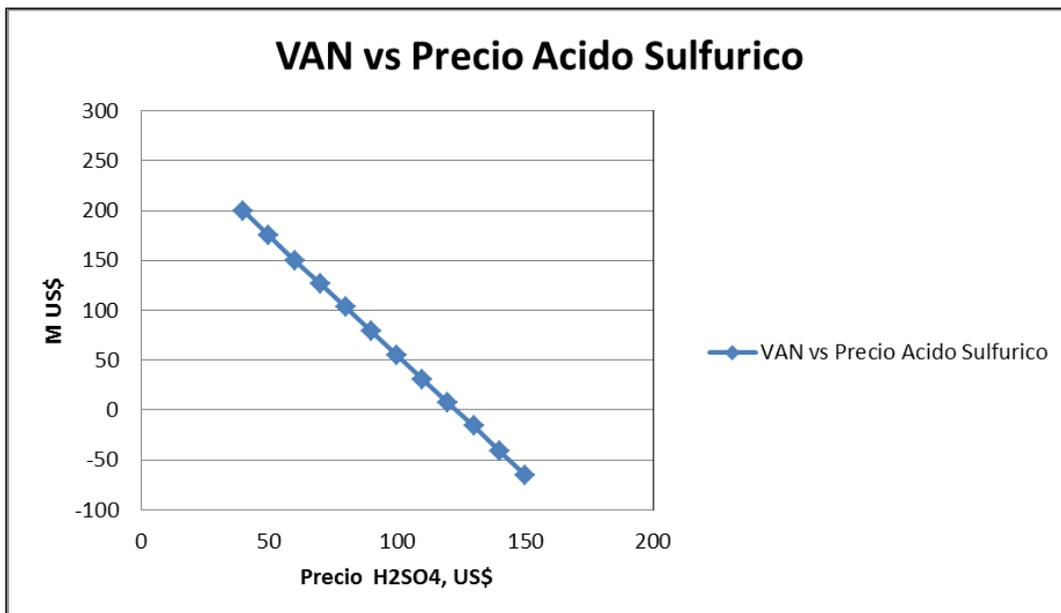


Grafico N 14, Analisis de Sensibilidad VAN v/s Precio de Acido Sulfurico.

- T.I.R. v/s Precio de Acido Sulfúrico.

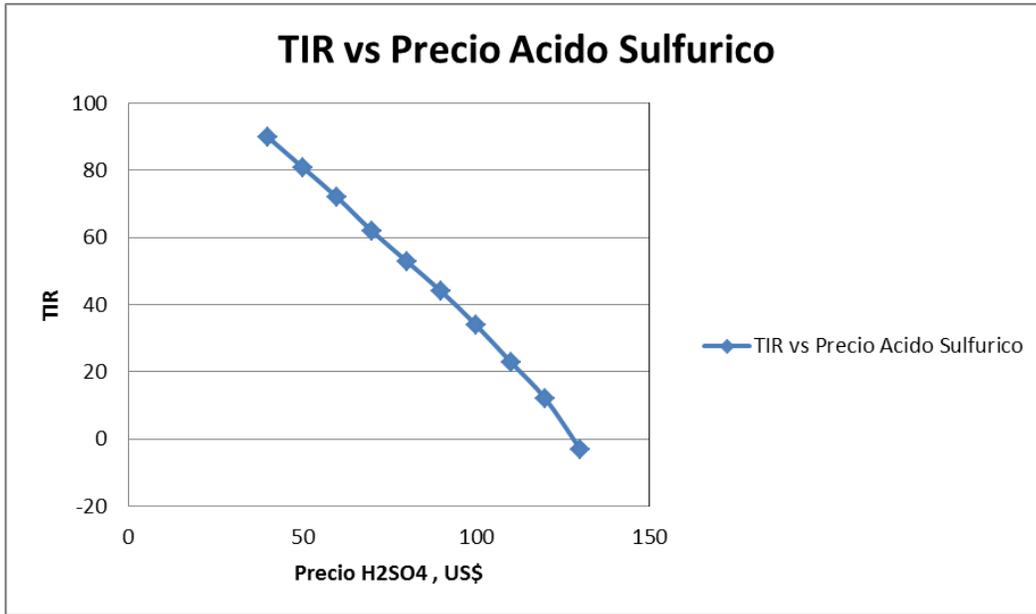


Grafico N 15, Analisis de Sensibilidad TIR v/s Precio de Acido Sulfurico.

Como se muestra en los graficos, a un precio de venta de Mo de 14.6 US\$/lb es el valor donde el proyecto no tiene rentabilidad. En el caso del Acido a un precio de venta de 130 US\$/lb es el valor donde tampoco tiene rentabilidad el proyecto.

9.7 CONCLUSIONES

- Con los resultados obtenidos, podemos observar que el precio de venta de Mo influye directamente sobre la rentabilidad de la planta, aumentando significativamente los índices VAN y TIR del proyecto con cada incremento porcentual de este. Lo mismo pasa con el precio del ácido sulfúrico, que si bien se tiene el precio interno de El Teniente, este en algún momento puede subir, o en el caso de que tengamos que comprar ácido en el mercado, el cual actualmente está bordeando los 140 US\$/lb, valor con el cual no sería rentable el proyecto.
- Un valor clave que se desprende del análisis es el precio mínimo de venta del Mo en el mercado. Este corresponde a 14,6 US/lb. Bajo dicho valor no es rentable el proyecto. Como justificación de esto está el VAN, que cae a un valor cero, y el TIR, que alcanza un valor igual al valor de la tasa de descuento, que es de un 8%.

Capítulo 10. Conclusiones

Realizadas las distintas pruebas de determinación de parámetros, se obtuvo una recuperación de Mo cercana al 67%, vía curado ácido, tostación, lixiviación

agitada, Intercambio iónico y precipitación de molibdatos desde escorias de fundición ya pasadas por molienda. Esto demuestra que es una tecnología muy eficiente en términos hidrometalúrgicos. Lo más importante es la transformación de magnetita a hematita, la cual aunque sigue siendo soluble en ácido, su cinética es más lenta que la de Mo y Cu, esto demostrado experimentalmente.

Tras estimar las distintas etapas y su posterior evaluación, a las condiciones del primer trimestre del 2011, el proyecto es altamente rentable a 10 años de inversión, con una tasa de descuento de 8%, y considerando un precio de venta de Mo de 18 US\$/lb y un precio del ácido de 80 US\$/ton (Precio interno). Se obtuvo un V.A.N. de 103.000.000 US\$ y un TIR de 53%. Esta rentabilidad se encuentra directamente relacionada con el precio del Mo y ácido Sulfúrico.

Este proyecto no sería rentable si el precio del Mo estuviera por debajo de los 14.6 US\$/lb, situación que se presenta actualmente en los meses de agosto y septiembre del presente año, y algunos peaks de 9 US\$/lb en mayo del 2009, debido a la crisis mundial que se manifestó hace 2 años, sin embargo, que los precios volverán a subir a fin de año, retomando los 25US\$/lb, siendo este proyecto muy rentable.

Capítulo 11. Bibliografía.

1. Documentos al Visitante, División El Teniente – Codelco Chile.

2. COCHILCO, 2009, "Anuario Estadísticas del Cu y Otros Minerales, 1986-2009", edited by the Chilean Copper Commission, www.cochilco.cl
3. BESNIER T. "Obtención de subproductos con valor comercial a partir de escorias pirometalúrgicas de la gran minería en Chile". Chemical Engineer Thesis Supervisors: Professor F. Márquez and Professor F. Parada. Universidad de Concepción, Chile. December, 2003.
4. Cochilco. Febrero 2011. "Mercado Internacional y Minería del Mo en Chile".
5. Westland A. D. and Webster A. H., "Distribution of molybdenum between slag, copper matte and copper metal at 1300 °C", Canadian Metallurgical Quarterly, vol 29, N°3, pp 217 – 225, 1990.
6. Amman P.R., Kim J.J., Crimes P.B., "Kennekott process for the production of molybdenum from smelter slag wastes", International Molybdenum Encyclopedia, Ed. By A. Sutulov, Chile, 1979.
7. Fernández, J. A.. "Termodinámica de la formación de Molibdatos de Amonio". Contribuciones USACH, 1983. N° 61.
8. Solar, M.. "Obtención de Compuestos de Mo por vía Hidrometalúrgica". Contribuciones Científicas y Tecnológicas. Universidad de Santiago de Chile, Diciembre 1986, p. 81-109.
9. Mochio, B.. "Estudio de mercado y producción de compuestos finos de Mo". Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico e Ingeniero Civil Industrial. Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2007, p. 26.
10. Várela. José M. "Lixiviación de concentrados de molibdenita de El Teniente con HNO₃ comercial. USACH 1982.
11. WILKOMIRSKY I., Proceso para la recuperación del Cu y del Mo contenidos en escorias metalúrgicas solidificadas. *Patente Chilena N°33910, 1983.*

ANEXOS

A-1

**Características de Resina de Intercambio Iónico
Lewatit MP62**

INFORMACIÓN DE PRODUCTO LEWATIT® MP 62



La Lewatit® MP 62 es una resina de intercambio aniónica, débilmente básica, macroporosa, con grupos amino terciarios (monofuncional), con una baja basicidad y una distribución granulométrica estándar. Debido a su alta capacidad total y capacidad útil, así como su excepcional estabilidad mecánica, la hace recomendable para unidades de desmineralización, especialmente en combinación con resinas de intercambio aniónicas fuertemente disociadas si se requiere una baja fuga de sílice. Debido a su estructura macroporosa la Lewatit® MP 62 es muy efectiva en la adsorción y desorción de materia orgánica (por ejemplo ácidos húmicos)

La Lewatit® MP 62 es especialmente apropiada para:

- » desmineralización de agua industrial destinada a la generación de vapor en sistemas a equicorriente o sistemas modernos a contracorriente como por ejemplo Sistema Lewatit® WS, Sistema Lewatit® Liftbed o sistema Lewatit® Rinsebed
- » eliminación de materia orgánica, especialmente de agua superficial

Nota:

Para evitar la pérdida de resina durante el proceso de contralavado (debido a la densidad de 1,02 g/ml Lewatit® MP 62) se recomienda al iniciar los primeros contralavados, aprox. los 2 – 3 primeros ciclos, no sobrepasar los 3 m/h (para una zona libre del 100 %).

Las propiedades especiales de este producto solo podrán aprovecharse de manera óptima, si el proceso y el diseño del filtro están en consonancia con la técnica actual. Para cualquier asesoramiento ulterior no dude en consultar a LANXESS, BU Intercambiadores Iónicos, un equipo a su disposición.

1/4

Este documento contiene información importante y debe ser leído por completo.

Edición: 2009-11-19
Edición previa: 2009-09-30

LANXESS
Energizing Chemistry

INFORMACIÓN DE PRODUCTO LEWATIT® MP 62



Descripción general

Forma de suministro	base libre
Grupo funcional	amino terciario
Matriz	poliestireno reticulado
Estructura	macroporosa
Aspecto	beige, opaco

Propiedades físico-químicas

		Unidades métricas	
Coefficiente de uniformidad*		máx.	1,8
Distribución granulométrica *	> 90 %	mm	0,315 - 1,25
Tamaño efectivo del grano*		mm	0,47 (+/- 0,06)
Densidad aparente	(+/- 5 %)	g/l	620
Densidad		aprox. g/ml	1,02
Contenido en agua		% en peso	50 - 55
Capacidad total*		min. eq/l	1,7
Variación de volumen	base libre --> Cl ⁻	máx. % vol.	45
Estabilidad	rango de pH		0 - 14
Almacenaje	del producto	máx. años	2
Almacenaje	rango de temperatura	°C	-20 - 40

* Valores de especificación; su cumplimiento es objeto de control permanente.

Este documento contiene información importante y debe ser leído por completo.

Edición: 2009-11-19
Edición previa: 2009-09-30

LANXESS
Energizing Chemistry

INFORMACIÓN DE PRODUCTO
LEWATIT® MP 62



Condiciones de funcionamiento recomendadas*

		Unidades métricas	
Temperatura de trabajo		máx. °C	70
Rango de pH de trabajo			0 - 8
Altura de lecho		min. mm	800
Pérdida de presión específica	(15 °C)	aprox. kPa*h/m ²	1,5
Pérdida de presión		máx. kPa	250
Velocidad lineal	carga	máx. m/h	40
Velocidad lineal	contra lavado (20 °C)	aprox. m/h	3
Expansión del lecho	(20 °C, por m/h)	aprox. % vol.	30
Zona libre	contra lavado (externo / interno)	% vol.	100 - 120
Regenerante			NaOH
Regeneración a contra corriente	nivel	aprox. g/l	80
Regeneración a contra corriente	concentración	% en peso	3 - 5
Acondicionamiento	nivel	g/l	33
Acondicionamiento	concentración	aprox. % en peso	3,7
Velocidad lineal	acondicionamiento	aprox. m/h	5
Velocidad lineal	regeneración	aprox. m/h	5
Velocidad lineal	lavado	aprox. m/h	5
Consumo de agua de lavado	lento / rápido	aprox. BV	8

* Las condiciones de operación recomendadas hacen referencia a la utilización del producto bajo condiciones de trabajo normales. Están basadas en ensayos en plantas piloto y datos obtenidos de aplicaciones industriales. No obstante, para calcular los volúmenes de resina necesarios para una instalación de intercambio iónico son precisos datos adicionales.

3/4

Este documento contiene información importante y debe ser leído por completo.

Edición: 2009-11-19
Edición previa: 2009-09-30

LANXESS
Energizing Chemistry

Información adicional y regulaciones

Medidas de precaución

Los oxidantes fuertes, p. Ej. el ácido nítrico, en contacto con las resinas de intercambio iónico pueden provocar reacciones violentas.

Toxicidad

Ver la hoja de seguridad antes de utilizar el producto. Contiene datos adicionales sobre la descripción del producto, transporte, almacenamiento, manipulación, seguridad y ecología.

Eliminación

En la Comunidad Europea los intercambiadores iónicos se tienen que eliminar según el correspondiente decreto de residuos, que puede ser consultado en la página de Internet de la Unión Europea.

Almacenaje

Se recomienda almacenar las resinas de intercambio iónico a temperaturas superiores al punto de congelación del agua, bajo techo, en lugar seco y sin exposición directa al sol. Si la resina se ha congelado, debe descongelarse lentamente a temperatura ambiente antes de su uso o manipulación. No debe provocarse el proceso de descongelación de forma acelerada.

La información precedente, así como nuestro asesoramiento técnico –ya sea de palabra, por escrito o mediante ensayos se proporcionan según nuestro leal saber y entender, pero a pesar de ello se consideran como meras advertencias e indicaciones no vinculantes, también por lo que respecta a los posibles derechos de propiedad industrial de terceros. El asesoramiento no les exime a ustedes de verificar los datos suministrados –especialmente los contenidos en nuestras fichas de seguridad y en las fichas técnicas de nuestros productos – ni de comprobar si los productos son adecuados para los procedimientos o los fines previstos. La aplicación, el empleo y la transformación de nuestros productos y de los productos fabricados por ustedes sobre la base de nuestro asesoramiento técnico se efectúan fuera de nuestras posibilidades de control y radican exclusivamente en la esfera de responsabilidad de ustedes. La venta de nuestros productos se realiza según nuestras Condiciones Generales de Venta y Suministro en su versión actual.

Este documento contiene información importante y debe ser leído por completo.

Edición: 2009-11-19
Edición previa: 2009-09-30

Lanxess Deutschland GmbH
BU ION
D-51369 Leverkusen

lewatit@lanxess.com

www.lewatit.com
www.lanxess.com

A-2

**Características de Resina de Intercambio Iónico
Lewatit MP62**

Working with Ion Exchangers - A Practical Guide -

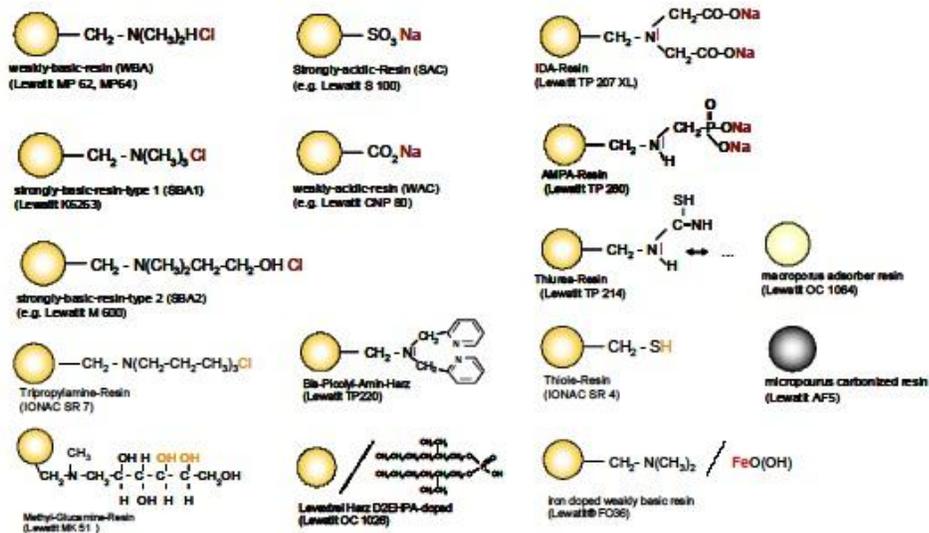


Dr. S. Neumann



Appendix 1:

Overview on different resin types, functional groups and L ANXESS trade names



Remark: This information and our technical advice - whether verbal, in writing or by the way of trials - are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application of our products on the basis of our technical advice in purpose of manufacturing your own products are out of our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

Appendix 2:

Selectivity Series of Different Ion Exchange Resin Types

Strongly Acidic Cation (SAC):

$\text{Ba}^{++} > \text{Pb}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Ni}^{++} > \text{Cd}^{++} > \text{Cu}^{++} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{++} > \text{Fe}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Alkalis}$

Weakly Acidic Cation (WAC):

$\text{Cu}^{++} > \text{Pb}^{++} > \text{Fe}^{++} > \text{Zn}^{++} > \text{Ni}^{++} > \text{Cd}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ba}^{++} > \text{Alkalis}$

IDA Chelting Resin:

$\text{Cu}^{++} > \text{Hg}^{++} > \text{Pb}^{++} > \text{Ni}^{++} > \text{Zn}^{++} > \text{Cd}^{++} > \text{Co}^{++} > \text{Fe}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ba}^{++} > \text{Alkalis}$

AMPA Chelating Resin:

$\text{Pb}^{++} > \text{Cu}^{++} > \text{Zn}^{++} > \text{Ni}^{++} > \text{Cd}^{++} > \text{Co}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ba}^{++} > \text{Alkalis}$

Thiourea Chelating Resin:

$\text{Hg}^{++} > \text{Au}^{+3} > \text{Pd}^{++} > \text{Pt}^{+4} > \text{Ir}^{+3} > \text{Os}^{+3} > \text{Rh}^{+3}$

Strongly Basic Anion (SBA):

$\text{ClO}_4^- > \text{Me}(\text{CN})_x^- > \text{PGM}^* \text{ Chlorocomplexes} > \text{I}^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{CN}^- > \text{H}_2\text{BO}_3^- > \text{HSiO}_3^-$

Weakly Basic Anion (WBA):

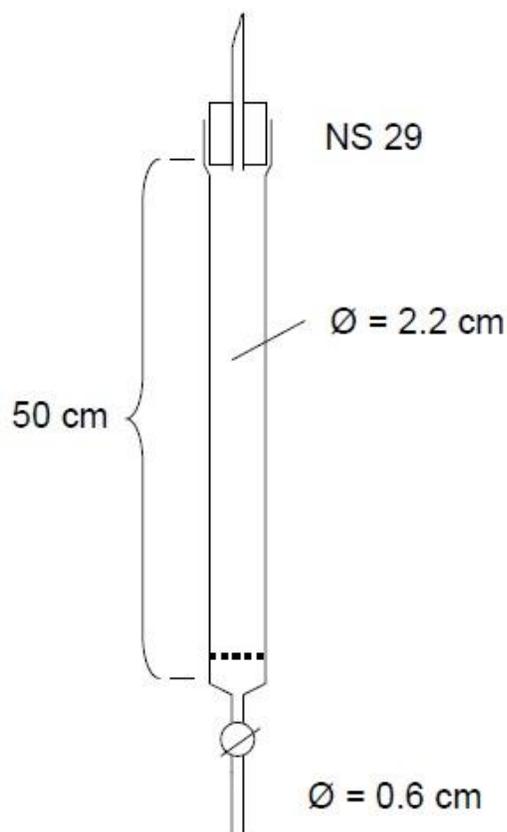
same as SBA except weak anions CN^- , H_2BO_3^- , HCO_3^- , HSiO_3^-

* PGM = Platinum group metals

Appendix 3

a) standard construction of a laboratory column

A typical design of a laboratory column for ion exchange tests is shown below. Usually they have to be individually manufactured by a glass working shop. The most important part is the glass frit at the bottom of the column which should be made of the highest available porosity. If 100 ml resin is filled inside the column the bed depth is around 40 cm.

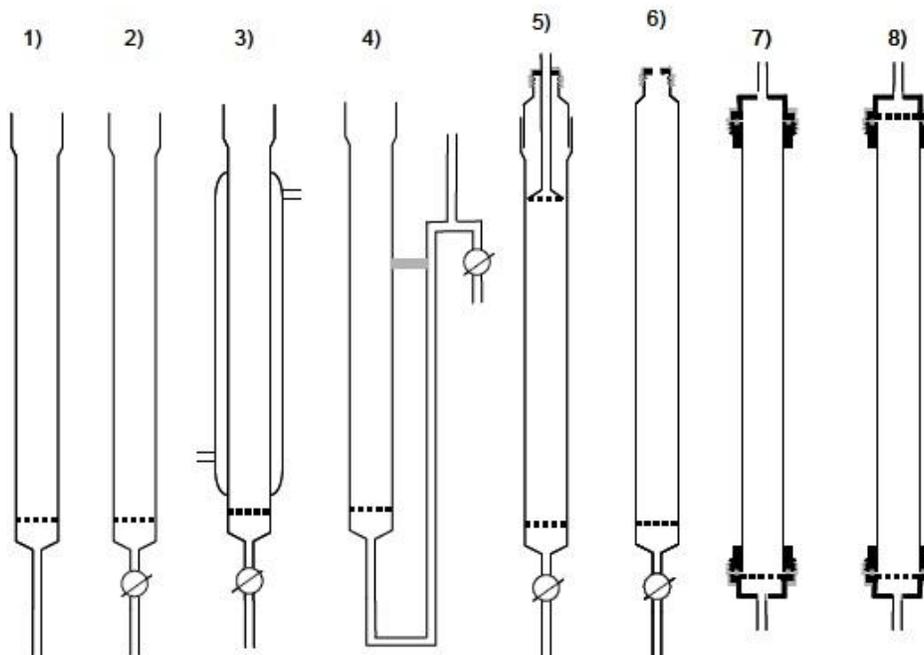


28

Remark: This information and our technical advice - whether verbal, in writing or by the way of trials - are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application of our products on the basis of our technical advice in purpose of manufacturing your own products are out of our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

b) modified construction of laboratory columns

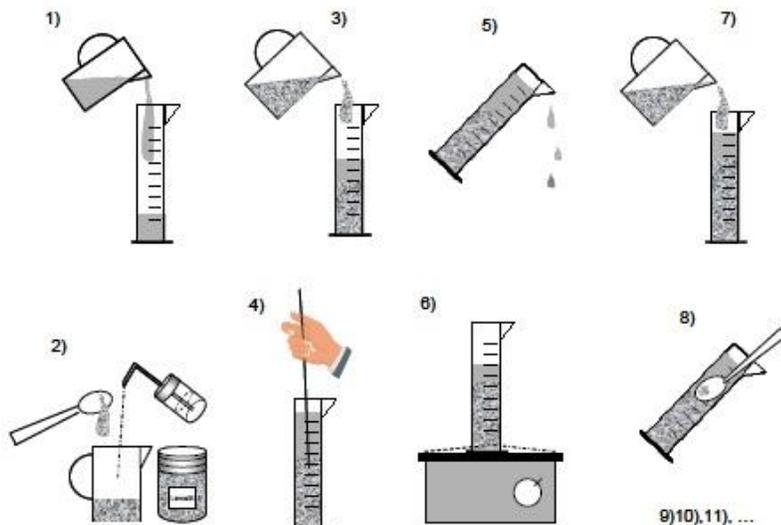
The design of a laboratory column can be carried out in manifold modifications. Some examples are given in the picture below:



- 1) Most simple column construction (glass)
- 2) Construction with valve at the outlet (glass)
- 3) Construction with valve at the outlet and heat jacket (glass)
- 4) Construction with integrated siphon (glass)
- 5) Construction with screw cap at the top, outlet frit can be flexibly adjusted (glas)
- 6) Construction with fixed screw cap at the top (glas)
- 7) Construction with crew cap flanges and slit plate only at the bottom end (plastic material)
- 8) Construction with crew cap flanges and slit plate only at the top (plastic material)

Appendix 6

How to measure a resin volume



- 1) Fill a measuring cylinder with water by 25% approximately
- 2) Prepare a suspension of ion exchange resin in a beaker. The volume of resin should be roughly more than the target volume is
- 3) Cast resin suspension from the beaker into the measuring cylinder. Try to get as close to the target volume of resin as possible
- 4) Remove gas bubbles by means of a flexible rod
- 5) Remove excess of water if required
- 6) Compress the resin volume by means of a shaking plate or by knocking its bottom onto a rubber plate until the volume stays constant. Check how good the target volume was matched.
- 7) If volume is still too low add more ion exchange resin suspension until the target volume is reached
- 8) If resin volume is too high, remove excess resin by means of a spatula
- 9) Repeat steps 5 to 8 until final target volume has been reached.

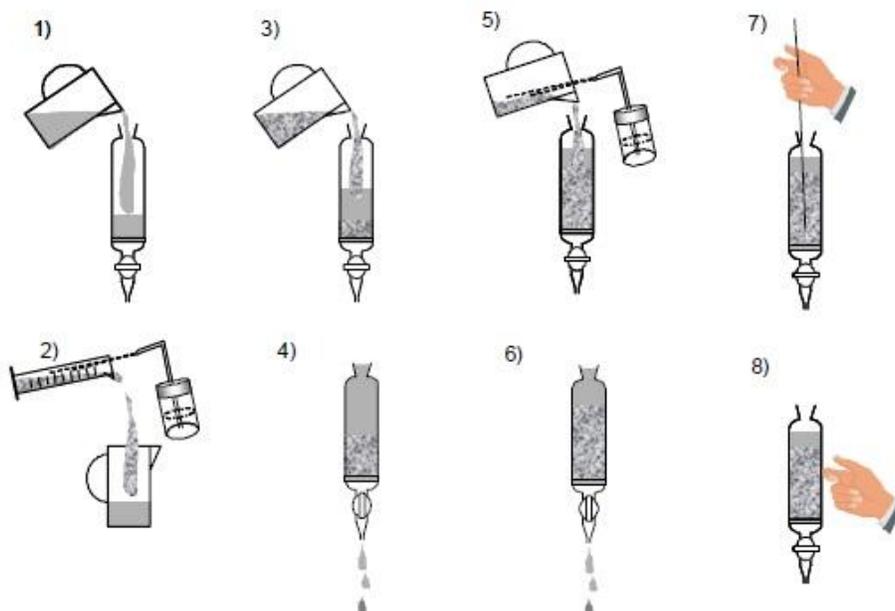
Remark: The over all size of the measuring cylinder used for the measuring procedure should not be more than 20 times bigger than the target volume measured. Otherwise accurateness of measurement is too low.

33

Remark: This information and our technical advice - whether verbal, in writing or by the way of trials - are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check it's validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application of our products on the basis of our technical advice in purpose of manufacturing your own products are out of our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

Appendix 7

How to fill a column with ion exchange resin



- 1) Fill the column half the volume with water
- 2) Flush the resin out of the measuring cylinder (after volume measurement as described in appendix 6) into a beaker
- 3) Fill the resin suspension into the column until the column is completely filled with water
- 4) Drain the excess water until the water level reaches the resin bed level
- 5) Flush the rest of the resin suspension into the column
- 6) Again drain the water until the water level is close above the resin level
- 7) In case air bubbles have been entrapped remove them by means of a flexible rod
- 8) Compact the bed by knocking at the column wall

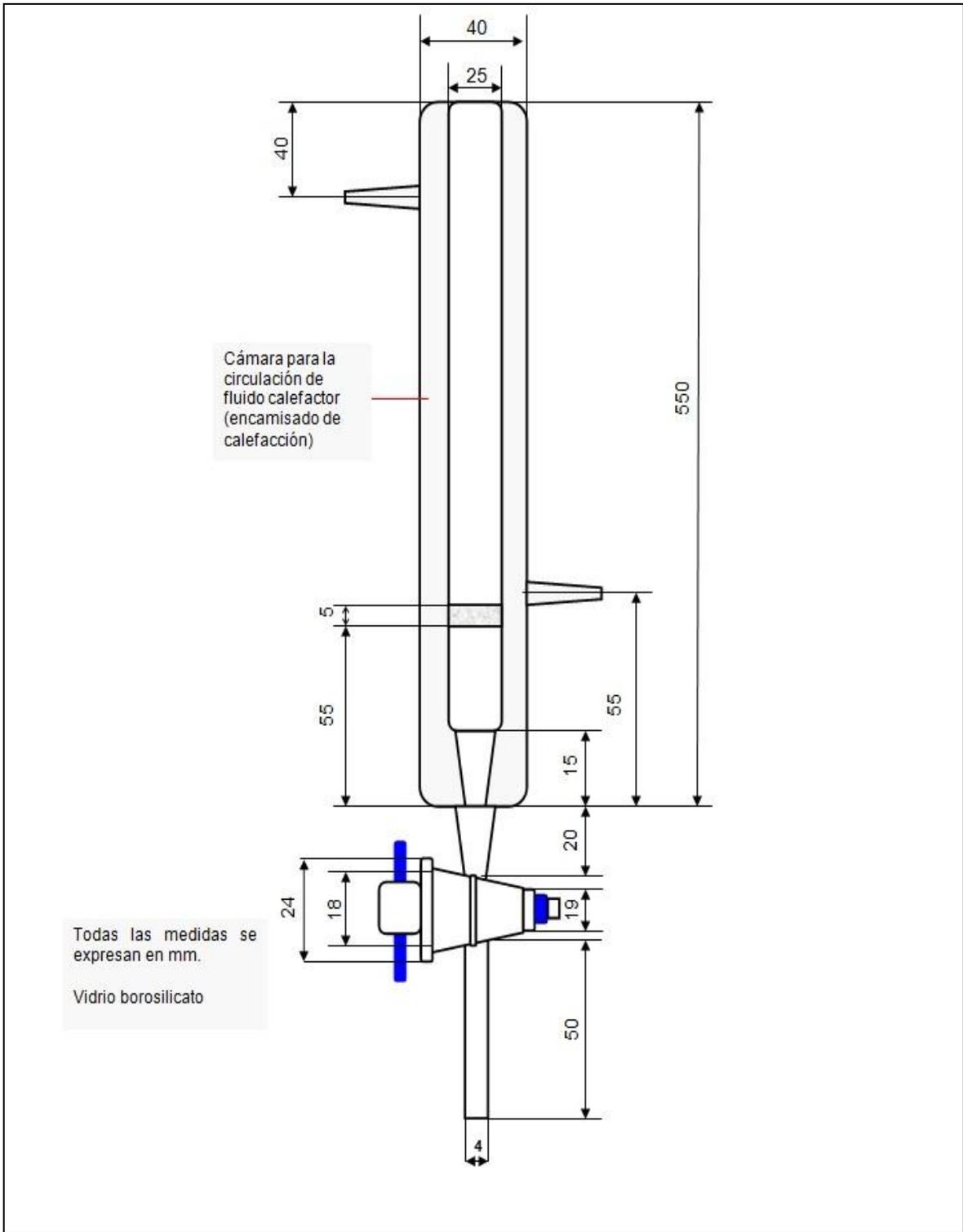
Remark: In case a funnel with a wide outlet tube is available it should be used to fill the column. The danger of losing resin by spilling it over the rim of the column opening is thereby reduced. Also it is remarked, that instead of first flushing the resin into a beaker before filling the column this step (2) can be saved by directly flushing it into the column. But this in some cases is more difficult to handle than by using the beaker in between. Make sure no resin beads are left sticking inside and outside the column opening. They can make it difficult to tightly seal the column before it is taken into operation. Rinse these beads away by means of water from a squeeze bottle.

34

Remark: This information and our technical advice - whether verbal, in writing or by the way of trials - are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application of our products on the basis of our technical advice in purpose of manufacturing your own products are out of our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

A-3

**Recomendaciones Diseño Columna de IX a
escala laboratorio.**



A-4.

BALANCE DE MASA POR ELEMENTOS

A-4.1 Balance de masa por elementos.

A continuación se realizan los balances de Masa por elementos en cada Flujo, ocupando los análisis químicos obtenidos en las pruebas.

A-4.2 Balance de masa Mo.

$$F_1 = F_2 = F_3 = 200 \text{ mg}$$

$$F_3 = F_4 + F_5$$

Donde,

$$F_4 = 65.16 \text{ mg}$$

$$F_5 = 134.84 \text{ mg}$$

Entonces,

$$F_5 = F_6 + F_7$$

Donde,

$$F_6 = 3.006 \text{ mg}$$

$$F_7 = 131.76 \text{ mg}$$

Por último,

$$F_7 = F_8 + F_9$$

Finalmente,

$$F_8 = 131.76 \text{ mg}$$

$$F_9 = 0.065 \text{ mg}$$

A-4.3 Balance de masa Cu.

$$F_1 = F_2 = F_3 = 1100 \text{ mg}$$

$$F_3 = F_4 + F_5$$

Donde,

$$F_4 = 325.1 \text{ mg}$$

$$F_5 = 774.9 \text{ mg}$$

Entonces,

$$F_5 = F_6 + F_7$$

Donde,

$$F_6 = 324.8 \text{ mg}$$

$$F_7 = 1.1 \text{ mg}$$

Por último,

$$F_7 = F_8 + F_9$$

Finalmente,

$$F_8 = 0.16 \text{ mg}$$

$$F_9 = 0.94 \text{ mg}$$

A-4.4 Balance de masa Fe.

$$F_1 = F_2 = F_3 = 45000 \text{ mg}$$

$$F_3 = F_4 + F_5$$

Donde,

$$F_4 = 42680 \text{ mg}$$

$$F_5 = 2320 \text{ mg}$$

Entonces,

$$F_5 = F_6 + F_7$$

Donde,

$$F_6 = 2315 \text{ mg}$$

$$F_7 = 5 \text{ mg}$$

Por último,

$$F_7 = F_8 + F_9$$

Finalmente,

$$F_8 = 0.44 \text{ mg}$$

$$F_9 = 4.56 \text{ mg}$$

A-4.

**DECRETO DISPOSICION RESIDUOS
COMUNIDAD EURPEA.**

Real Decreto 952/1997, de 20 de junio, por el que se modifica el Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, aprobado mediante Real Decreto 833/1988, de 20 de julio (Boletín Oficial del Estado, número 160, de 5 de julio de 1997) de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, aprobado mediante Real Decreto 833/1988, de 20 de julio (Boletín Oficial del Estado, número 160, de 5 de julio de 1997)

PREAMBULO

La Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, estableció el régimen jurídico básico para que en la producción y gestión de los residuos tóxicos y peligrosos se garantice la protección de la salud humana, la defensa del medio ambiente y la preservación de los recursos naturales. Posteriormente, de acuerdo con lo estipulado en su disposición adicional primera, el Gobierno dictó el Reglamento para su ejecución, aprobado por Real Decreto 833/1988, de 20 de julio. Ambas disposiciones incorporaban al ordenamiento interno la Directiva 78/319/CEE, del Consejo, de 20 de marzo, relativa a los residuos tóxicos y peligrosos.

La experiencia adquirida en la aplicación de los mandatos de la citada Directiva en los diferentes países miembros de la Unión Europea permitió deducir la existencia de determinadas carencias y la conveniencia de arbitrar nuevas medidas para mejorar la gestión y eliminación de dichos residuos.

Como consecuencia de lo anterior, el Consejo de la Unión Europea aprobó la Directiva 91/689/CEE, del Consejo, de 12 de diciembre, relativa a los residuos peligrosos, disposición que deroga expresamente la Directiva 78/319/CEE. Posteriormente, según lo previsto en el apartado 4 del artículo 1 de la nueva Directiva, el Consejo ha aprobado la lista comunitaria de residuos peligrosos, mediante la Decisión 94/904/CE, de 22 de diciembre.

La incorporación de la Directiva 91/689/CEE exige modificar y complementar determinados preceptos del Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, a cuyo fin se dicta este Real Decreto.

Igualmente, la Ley 20/1986 habilita al Gobierno, en su disposición adicional segunda, para modificar la relación de sustancias tóxicas y peligrosas contenidas en su Anexo y para complementarla con el establecimiento de las cantidades y concentraciones significativas para las sustancias incluidas en la misma.

De acuerdo con esta habilitación, en este Real Decreto se sustituye dicha relación por la relación de sustancias que figura en la Directiva 91/689/CEE, estableciéndose que la presencia de estas sustancias en cantidades y concentraciones significativas para que los residuos puedan ser considerados tóxicos y peligrosos se deducirá del hecho de que presenten alguna de las características que también figuran en la citada Directiva.

Por último, este Real Decreto también incluye, en su Anexo II, la lista comunitaria de residuos peligrosos aprobada mediante Decisión 94/904/CE. En su virtud, a propuesta de la Ministra de Medio Ambiente, de acuerdo con el Consejo de Estado y previa deliberación del Consejo de Ministros en su reunión del día 20 de junio de 1997,

DISPONGO:

Artículo único

Modificación del Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo
El Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, aprobado por el Real Decreto 833/1988, de 20 de julio, queda modificado de la forma siguiente:

1. En el artículo 17, que regula los datos que deberán constar en el registro de productores, se señala un nuevo párrafo h) con la siguiente redacción:

«h) Frecuencia de recogida y medio de transporte.»

2. La redacción del primer párrafo del apartado 1 del artículo 37 se sustituye por la siguiente:

«1. El gestor, incluido el transportista, está obligado a llevar un registro comprensivo de todas las operaciones en las que intervenga y en el que figuren, al menos, los datos siguientes:»

3. En el artículo 40 («Otras obligaciones del gestor») se añade un nuevo apartado, con la siguiente redacción:

«8. No mezclar las diferentes categorías de residuos tóxicos y peligrosos ni éstos con residuos que no tienen la consideración de tóxicos y peligrosos.

No obstante, no será de aplicación lo establecido en el párrafo anterior siempre que se garantice que los residuos se valorizarán o eliminarán sin poner en peligro la salud del hombre y sin utilizar procedimientos ni métodos que puedan perjudicar el medio ambiente. En tal caso, la mezcla de residuos será considerada una operación independiente de gestión de residuos tóxicos y peligrosos y requerirá, por tanto, autorización administrativa en los términos establecidos en la Ley 20/1986 y en este Reglamento.

Si los residuos ya están mezclados con otras sustancias o materiales deberá procederse a su separación cuando ello sea necesario para que los residuos tóxicos y peligrosos puedan valorizarse o eliminarse sin poner en peligro la salud humana ni perjudicar el medio ambiente, siempre que ello sea técnica y económicamente viable.»

4. Se introduce una nueva disposición adicional con el siguiente contenido:

«Si una Comunidad Autónoma considerase que un residuo reúne los requisitos para ser considerado peligroso de acuerdo con los criterios que se establecen en el Anexo I de este Reglamento y no figura en la lista comunitaria de residuos peligrosos señalada en el apartado anterior, lo pondrá en conocimiento del Ministerio de Medio Ambiente para notificarlo a la Comisión Europea.»

5. El Anexo I queda modificado de la forma siguiente:

a) La referencia que se hace al número «41», en los apartados 2.3, 2.8.a) y 2.8.c) se entenderá realizada al número «40».

b) Las tablas 1 a 5 se sustituyen por las que figuran en el Anexo I de este Real Decreto.

DISPOSICIONES ADICIONALES

Disposición 1ª

Desarrollo de la Ley 20/1986. De acuerdo con la facultad que otorga al Gobierno la disposición adicional segunda de la Ley 20/1986, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, se establece lo siguiente:

1. La relación de sustancias o materias tóxicas y peligrosas que figura en el Anexo de dicha Ley se sustituye por la de la tabla 4 del Anexo I del Reglamento que se modifica mediante este Real Decreto. A estos efectos los residuos enumerados en la Parte B de la tabla 3 del Anexo I de dicho Reglamento sólo tendrán la consideración de tóxicos y peligrosos cuando, además de contener cualquiera de las sustancias anteriormente señaladas, presenten alguna de las características mencionadas en la tabla 5 del citado Reglamento. Igualmente, los residuos enumerados en la Parte A de la tabla 3 del Anexo I citado tendrán en todo caso la consideración de tóxicos y peligrosos cuando presenten alguna de las características de la tabla 5.

2. En todo caso, tendrán la consideración de residuos tóxicos y peligrosos los que figuren en la lista de residuos peligrosos aprobada por las instituciones comunitarias, que figura como Anexo II de este Real Decreto, incluyendo los recipientes y envases vacíos que hubieran contenido dichos residuos.

Disposición 2ª

Estudio de minimización. En el plazo de cuatro años a partir de la entrada en vigor de este Real Decreto, y posteriormente con la misma periodicidad, los productores

de residuos tóxicos y peligrosos deberán elaborar y remitir a la Comunidad Autónoma correspondiente un estudio de minimización de dichos residuos por unidad producida, comprometiéndose a reducir la producción de residuos tóxicos y peligrosos, en la medida de sus posibilidades.

DISPOSICIONES FINALES

Disposición 1ª

Fundamento constitucional y carácter básico. Las disposiciones adicionales primera y segunda de este Real Decreto tienen la consideración de legislación básica sobre protección del medio ambiente, de acuerdo con lo establecido en el artículo 149.1.23.ª de la Constitución.

Disposición 2ª

Habilitación de desarrollo. Por la Ministra de Medio Ambiente se dictarán las disposiciones necesarias para adaptar los Anexos del Real Decreto 833/1988 a las modificaciones que sean introducidas por la normativa comunitaria. Igualmente, el Ministerio publicará en el Boletín Oficial del Estado las sucesivas modificaciones de la lista de residuos peligrosos aprobada por las instituciones comunitarias.

Disposición 3ª

Entrada en vigor. Este Real Decreto entrará en vigor el día siguiente al de su publicación en el Boletín Oficial del Estado.