

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION**

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

**Profesor Patrocinante:**

Sr. Fernando Parada Luna

**“Recuperación de Molibdeno desde PLS del  
Proceso de Tostación-Lixiviación de  
Concentrados de Cobre por Intercambio  
Iónico”**

**Andrés Eduardo Neumann Scholtz**

Informe de Memoria de Título  
para optar al título de

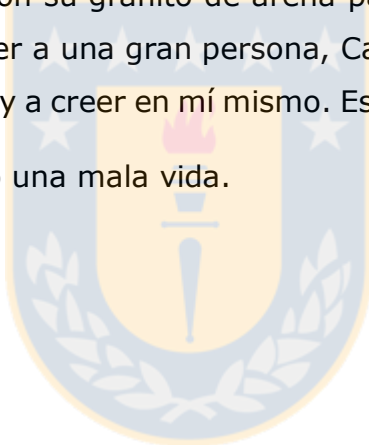
Ingeniero Civil Metalúrgico

Abril 2019

## AGRADECIMIENTOS

Principalmente me gustaría agradecer a mi madre, quién es la responsable que todo esto sea posible, quién no me ha fallado un día de toda mi vida. A mi familia, a los profesores que me han acompañado durante toda mi estadía en la Universidad, especialmente al profesor Fernando Parada por su infinita paciencia y su eterna disposición de ayudar. A toda la gente que he conocido este último año, como mi Coach y querido amigo Francisco Villanueva, quién formo una familia dónde aprendí que en este mundo abundan las buenas personas, a mi amiga Javiera Manríquez quién me enseñó que todo es superable con actitud. A la famosa Vale Coll, con quién no ha faltado el recreo, a Luciano Muñoz, por ser amante de los gatos y de las flores y a todas las personas que han aportado con su granito de arena para convertirme en un mejor ser humano. Finalmente agradecer a una gran persona, Camila Romero, quien siempre me ha motivado en salir adelante y a creer en mí mismo. Este trabajo es para todos ustedes.

Sonríe, es solo un mal día, no una mala vida.



## RESUMEN

Gran parte del molibdeno producido se obtiene como subproducto de la producción primaria de cobre y en forma frecuente aparece en flujos de descarte de diversas operaciones de la metalurgia del cobre como son escorias de fusión de concentrados, polvos de fundición, refinados de plantas hidrometalúrgicas entre otros. Considerando además, el elevado precio de este metal, mayores restricciones en la normativa ambiental y la competitividad del mercado, hacen necesario evaluar su recuperación desde estos descartes, lo que también pudiera ocurrir con otros elementos de valor que pudieran estar presentes.

El objetivo del presente proyecto de memoria de título es generar una alternativa de recuperación de molibdeno mediante intercambio iónico desde soluciones ácidas agotadas en cobre con presencia de Fe y Zn. Este tipo de soluciones se producirían al aplicar el proceso de Tostación - Lixiviación de residuos altos en cobre o concentrados complejos de cobre, desarrollado en la Universidad de Concepción.

Para evaluar las resinas se realizaron pruebas batch y en columna dónde se contactaron las resinas aniónicas Lewatit MP500 y Lewatit M500 con soluciones sintéticas generadas en el laboratorio.

De los resultados obtenidos en las pruebas en columna se concluyó que es factible la recuperación selectiva de molibdeno con las resinas MP500 y M500, con extracciones de 96% y 91%, respectivamente a partir de un PLS con aproximadamente 100 mg/L de molibdeno. La etapa de re-extracción se evaluó con una solución de NaOH obteniéndose una eficiencia de 48% para la M500 y de 13% para la MP500. La eficiencia de re-extracción se relaciona con la capacidad neta de intercambio que posee la resina, así entonces, la resina MP500 tiene mayor eficiencia de extracción, pero, tendría menor capacidad neta de intercambio. Finalmente, la resina M500 resultó ser más selectiva en las pruebas batch.

# INDICE

## Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	1
Objetivos .....	1
2. ANTECEDENTES.....	2
2.1 Antecedentes del molibdeno.....	2
2.1.1 Generalidades .....	2
2.1.2 Mercado del molibdeno .....	3
2.1.3 Estabilidad del Molibdeno en medio acuoso .....	7
2.2 Proceso de intercambio iónico .....	8
2.2.1 Resinas de intercambio iónico .....	9
2.2.2 Isoterma de extracción .....	10
2.2.3 Columna de intercambio iónico .....	11
2.2.4 Carga de columnas .....	12
2.2.5 Elución en columnas .....	13
2.3 Estado del arte .....	14
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Equipamiento experimental pruebas de IX .....	17
3.1.1 Pruebas batch.....	17
3.1.2 Pruebas en columna .....	18
3.2 Procedimiento experimental .....	18
3.2.1 Preparación de muestras .....	18
3.2.2 Lixiviación.....	18
3.2.3 Generación de PLS.....	20
3.1 Programa pruebas IX.....	20
3.3.1 Pruebas preliminares para selección de resina.....	20
3.3.2 Isoterma de extracción .....	21
3.3.3 Cinética de extracción.....	22
3.3.4 Prueba de carga en columna.....	22
3.3.5 Pruebas de elución .....	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	25
4.1 Lixiviación de calcinas.....	25
4.2 Pruebas preliminares para selección de resina .....	26

4.3 Isoterma de extracción.....	27
4.4 Cinética de extracción .....	28
4.5 Pruebas de carga en columna.....	29
4.6 Pruebas de elución.....	32
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	36

## Índice de figuras

Figura 1: Producción chilena y mundial de cobre entre 2003 y 2018.....	4
Figura 2: Precio del óxido de molibdeno entre el 2014 e inicios del 2019.....	5
Figura 3: Reservas mundiales de molibdeno 2018.....	6
Figura 4: Diagrama tensión pH para el sistema Mo-H <sub>2</sub> O a 25°C .....	7
Figura 6: Curvas de Isoterma de extracción .....	11
Figura 7: Ejemplo de curva de ruptura .....	12
Figura 8: Gráfico de una elución representativa .....	13
Figura 9: Prueba de lixiviación de calcinas .....	19
Figura 10: Solución proveniente de calcinas lixiviadas y filtradas.....	19
Figura 11: Esquema del sistema de columna de intercambio iónico y sus componentes .....	23
Figura 12: Gráfico de isoterma de extracción de Mo en solución PLS con resinas MP500 y M500.....	27
Figura 13: Gráfico cinética de extracción de Mo con resinas MP500 y M500.....	28
Figura 14: Gráfico de carga de columna con resina MP500 para un flujo de 2,11 BV/h. ....	30
Figura 15: Gráfico de carga de columna con resina M500 para un flujo de 2,33 BV/h. ....	31
Figura 16: Elución de resina MP500 con solución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con concentración 120gpL para un flujo de 2,6 mL/min y un lecho de resina de 18 mL.....	32
Figura 17: Elución de resina M500 con solución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con concentración 120gpL para un flujo de 2,98 mL/min y un lecho de resina de resina de 18 mL. ....	33
Figura 18: Elución de resina MP500 con solución NaOH con concentración 80gpL para un flujo de 2,98 mL/min y un lecho de resina de 18mL.....	33
Figura 19: Elución de resina M500 con solución NaOH con concentración 80gpL para un flujo de 1,25/mL min y un lecho de resina de 18 mL.....	34
Figura 20: Razón de concentración de eluciones de resinas.....	34

## Índice de tablas

Tabla 1: Producción de molibdeno a nivel mundial.....	6
Tabla 2: Resinas aniónicas y catiónicas posibles a utilizar .....	16
Tabla 3: Concentración del PLS a emplear para las pruebas de laboratorio .....	20
Tabla 4: Resinas y pH correspondientes en pruebas preliminares para selección de resina .....	21
Tabla 5: Volumen de PLS y masa resina utilizados para pruebas de isoterma.....	21
Tabla 6: Densidades de resina utilizados para pruebas de isoterma.....	21
Tabla 7: Concentraciones solución PLS en pruebas de carga de columna para cada tipo de resina.....	24
Tabla 8: Volúmenes, concentraciones y tiempos empleados en etapas de elución.....	24
Tabla 9: Caracterización química de calcinas lixiviadas.....	26
Tabla 10: Concentración inicial y final en pruebas de selección de resina y pH de trabajo .....	26
Tabla 11: Coeficiente de distribución calculado a los 480 min de las pruebas cinéticas. ....	29
Tabla 12: Concentraciones de PLS, tiempo de residencia, volumen de PLS contactado y flujo de alimentación en pruebas de carga de columna para cada tipo de resina .....	29
Tabla 13: Tiempos de muestreo y sus respectivas concentraciones de molibdeno para resina MP500.....	29
Tabla 14: Tiempos de muestreo y sus respectivas concentraciones de molibdeno para resina M500 .....	30
Tabla 15: Concentración de entrada, concentración salida, porcentaje de extracción y concentración en resina en carga de columnas.....	31
Tabla 16: Molibdeno eluido en etapas de elución y porcentajes de re-extracción.....	35
Tabla 17: Comparación PLS con soluciones producto de IX.....	35

## NOMENCLATURA

IX	:	Intercambio iónico
BV	:	Bed Volume
PLS	:	Solución de lixiviación cargada
°C	:	Grados Celsius
g	:	Gramo
kg	:	Kilogramo
ton	:	Tonelada
mL	:	Mililitro
L	:	Litro
h	:	Hora
min	:	Minuto
s	:	Segundo
g/L	:	Gramos por litro
ppm	:	Partes por millón



# 1. INTRODUCCIÓN

El presente proyecto de memoria de título busca generar una alternativa para la recuperación de molibdeno desde residuos de procesos metalúrgicos en la minería del cobre, en este caso la recuperación de molibdeno mediante intercambio iónico con resinas.

Entre los residuos que contienen molibdeno, se puede mencionar calcinas de tostación y polvos de fundición. También está presente en algunos circuitos de plantas hidrometalúrgicas con concentraciones en el refinado. En particular se trabajó en base a un PLS agotado de cobre producido en la lixiviación de una calcina generada en la tostación de materiales complejos de cobre.

Las pruebas de laboratorio se realizaron contactando las resinas Lewatit MP500 y Lewatit M500 con PLS generado con concentraciones específicas, las cuales fueron previamente establecidas a partir de una lixiviación de calcinas del proceso de tostación sulfatante/oxisulfatante de un proyecto de memoria de título anteriormente realizado<sup>1</sup>.

## Objetivos

### Objetivo General

Evaluar la factibilidad de recuperar molibdeno contenido en el PLS del proceso de tostación–lixiviación de concentrados de cobre mediante intercambio iónico.

### Objetivos específicos

- Preseleccionar resinas catiónica o aniónicas para la recuperación del molibdeno desde una solución de aproximadamente 5 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Determinar mediante pruebas batch la capacidad de carga y cinética de extracción de molibdeno con la o las resinas preseleccionadas.
- Evaluar en una mini-columna la o las resinas preseleccionadas.

---

<sup>1</sup> "Estudio del tratamiento de concentrados altos en arsénico mediante el proceso de tostación oxi-sulfatante y lixiviación" de FRANCISCO JAVIER VARELA GARRIDO.



## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Antecedentes del molibdeno

#### 2.1.1 Generalidades [1]

El molibdeno es un elemento químico de número atómico 42 que se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica de los elementos y se simboliza como Mo. Este metal puro es de color gris plateado y muy duro, tiene el sexto punto de fusión más alto de todos los elementos. Industrialmente, los compuestos de molibdeno se emplean en aplicaciones de alta presión y alta temperatura, como pigmentos y catalizadores. El molibdeno es un metal esencial desde el punto de vista biológico y se utiliza sobre todo en aceros aleados. En pequeñas cantidades, se emplea en distintas aleaciones de acero para aumentar la resistencia, la dureza, la conductividad eléctrica y la resistencia a la corrosión y el desgaste. Estas aleaciones se utilizan en partes de motores además de elementos de calefacción, taladros y hojas de sierra.

Este elemento no se produce como metal libre en la naturaleza pero se puede encontrar en distintos estados de oxidación y minerales. El mineral principal del molibdeno es la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), un disulfuro de molibdeno de apariencia y de tacto similar al grafito.

La molibdenita se puede encontrar sola, pero comúnmente se puede encontrar con minerales sulfurados, especialmente de cobre y el contenido de molibdeno puede variar entre el 0,01 y 0,25%. La molibdenita se procesa mediante tostación para formar óxido de molibdeno y luego se reduce al metal.

La mayoría de los compuestos de molibdeno tienen baja solubilidad en agua, pero el ion molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  es soluble y se forma cuando los minerales que contienen molibdeno están en contacto con el oxígeno y el agua.

La minería del molibdeno y las técnicas de proceso han ido mejorando continuamente desde que comenzó la primera mina en Climax Colorado en 1916.

Hoy en día las principales minas de molibdeno, como producto primario y co-producto, se encuentran a lo largo de Estados Unidos, China, Chile y Perú. Parte del molibdeno se obtiene como subproducto de la producción de tungsteno y cobre.

Muchas de estas mineras, entre las más productivas del mundo, tienen una capacidad de movimiento de 50.000 toneladas de mineral por día y la producción mundial es de alrededor de 290.000 toneladas por año. [2]

Dependiendo de la concentración de los minerales en la mena y su calidad, las minas se pueden clasificar en las siguientes tres clases:

- Minas primarias, donde la recuperación de molibdeno es el único objetivo.
- Minas de subproductos; donde la recuperación de minerales de cobre es el objetivo principal, y la recuperación de molibdenita proporciona un valor económico adicional.
- Minas de co-productos, donde la viabilidad comercial de la mina requiere que se recuperen tanto molibdenita como minerales que contienen cobre.

### **2.1.2 Mercado del molibdeno [2]**

El comportamiento del mercado y la tendencia del precio del molibdeno es un elemento de análisis de importancia para la minería nacional y los ingresos fiscales del país. En el año 2018 la producción mundial de molibdeno de mina fue de aproximadamente 300.000 toneladas de molibdeno, de las cuales 61.000 toneladas corresponderían a la producción chilena [3], lo que representaría un 20% de la producción mundial, siendo el segundo mayor productor. Como se puede apreciar en la Figura 1, Chile ya desde hace muchos años ha sido un actor relevante a nivel mundial.

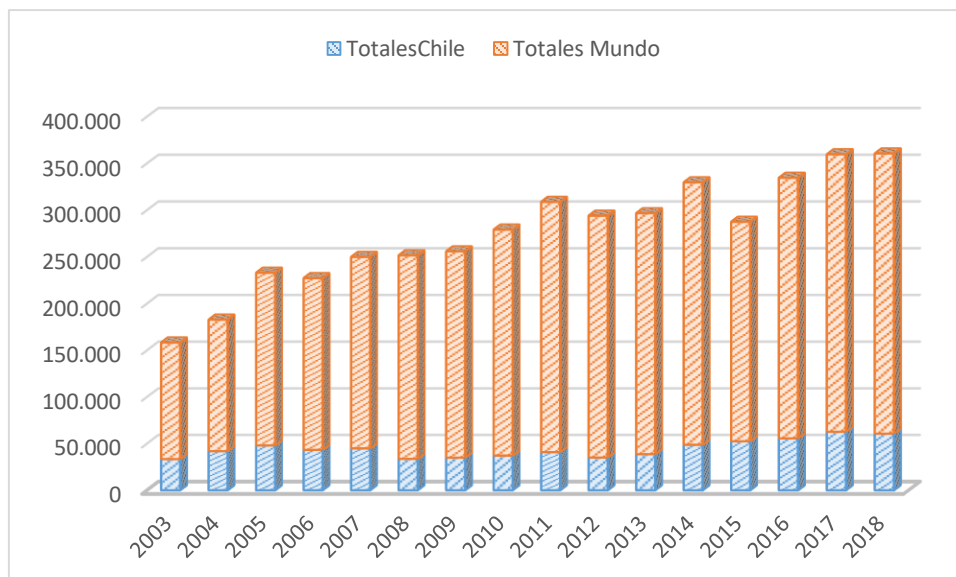


Figura 1: Producción chilena y mundial de cobre entre 2003 y 2018 [2]

Actualmente, el precio del óxido de molibdeno aumentó 46% con respecto del promedio de 2017, desde 8,1 a 11,8 dólares por libra. Esta tendencia se originó en una brusca reducción de suministros de molibdeno de mina. Las últimas estadísticas publicadas por World Metal Statics (WMS) muestran que hasta septiembre del año 2018 la producción de molibdeno se había reducido 10% con respecto a la misma fecha del año anterior. China que contribuye con 37,8% de la producción mundial anotó una baja de 21,5%. Una de sus razones es que la minera JCD en China, que representa un 23% de producción de molibdeno del país asiático, suspendió sus operaciones a mediados de julio por motivos ambientales, presionando el precio del molibdeno al alza. [3]

La variación del precio del óxido de molibdeno en los últimos 5 años se puede apreciar en la Figura 2, teniendo un valor actual de 11,79 dólares la libra.



Figura 2: Precio del óxido de molibdeno entre el 2014 e inicios del 2019 [4]

La producción molibdeno de distintos países en los años 2016 y 2017 y sus respectivas reservas se puede apreciar en la Tabla 1 y la distribución de ellas en la Figura 3.

Tabla 1: Producción de molibdeno a nivel mundial [2]

País	Producción		Reservas (miles de toneladas)
	2017	2018	
Estados Unidos	40.700	420.000	2.700
Argentina	450	450	100
Armenia	5.800	5.000	150
Canadá	5.290	5.100	100
Chile	62.500	61.000	1.400
China	130.000	130.000	8.300
Irán	3.500	3.500	43
México	14.000	15.000	130
Mongolia	1.800	2.400	210
Perú	28.100	28.000	2.400
Rusia	3.100	3.100	1.000
Turquía	900	900	700
Uzbekistán	450	450	60
<b>Total Mundial</b>	<b>297.000</b>	<b>300000</b>	<b>17000</b>

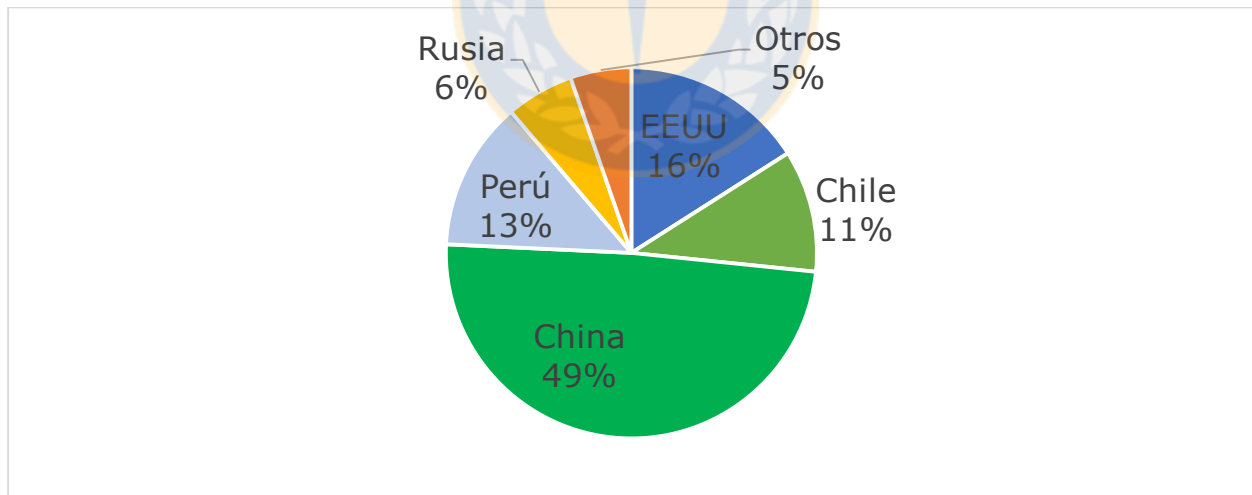


Figura 3: Reservas mundiales de molibdeno 2018 [2]

### 2.1.3 Estabilidad del Molibdeno en medio acuoso

En la Figura 4 podemos ver el diagrama tensión pH para el sistema Mo-H<sub>2</sub>O a 25°C a concentraciones de  $1 \times 10^{-6}$  mol/kg H<sub>2</sub>O.

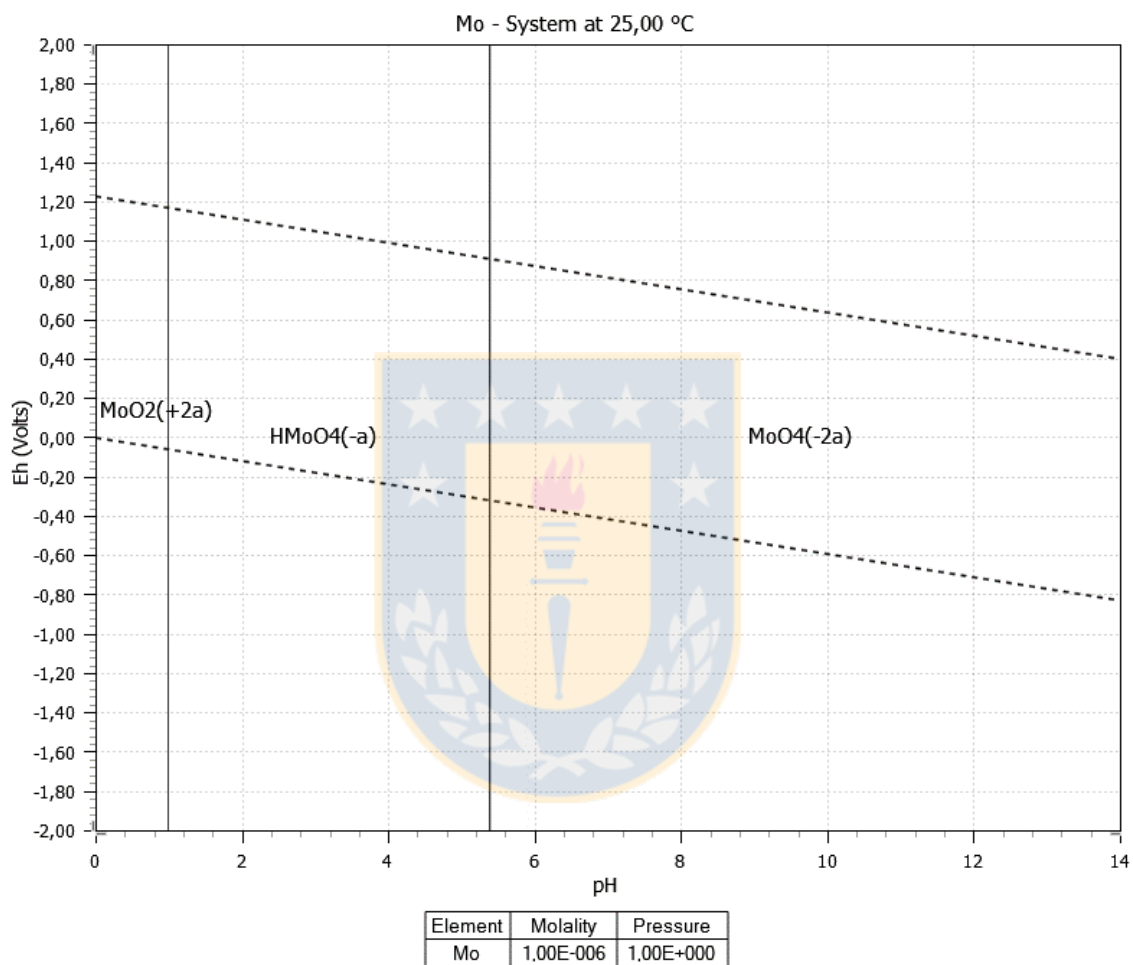


Figura 4: Diagrama tensión pH para el sistema Mo-H<sub>2</sub>O a 25°C

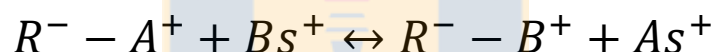
Como podemos ver en la Figura 4, existe molibdeno catiónico a bajas concentraciones y bajos niveles de pH y molibdeno en forma aniónica a pH mayores. En este diagrama solo se consideraron las especies iónicas.

## 2.2 Proceso de intercambio iónico

Este proceso corresponde al fenómeno de intercambio de iones entre dos fases inmiscibles, siendo una operación de separación basada en la transferencia fluido-sólido. El proceso consiste en contactar el fluido a través de un volumen de sólido intercambiador que puede ser catiónico y/o aniónico, en este caso una resina, donde ocurre una reacción química en la que se intercambian los iones móviles de un sólido por los iones de un fluido.

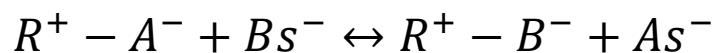
La eficiencia del proceso depende de ciertos factores como afinidad de la resina por algún ion en particular, el pH de la solución a tratar, la concentración de los iones en solución, la temperatura y la difusión.

Si el intercambiador iónico posee cargas negativas en su estructura será capaz de intercambiar y retener iones cargados positivamente, llevándose a cabo la reacción de intercambio catiónico siguiente:



donde  $R^-$  representa al intercambiador catiónico,  $A^+$  representa al catión intercambiable del sólido y  $Bs^+$  al catión intercambiable de la solución que pasa por el sólido.

Si el intercambiador iónico posee cargas positivas en su estructura será capaz de intercambiar y retener iones cargados negativamente, llevándose a cabo la reacción de intercambio aniónico siguiente:



donde  $R^+$  representa al intercambiador aniónico,  $A^-$  representa al anión intercambiable del sólido y  $Bs^-$  al anión intercambiable de la solución que pasa por el sólido.

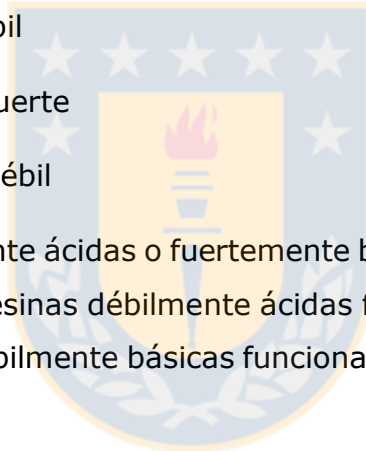
### 2.2.1 Resinas de intercambio iónico [5]

Las resinas de intercambio iónico son materiales sintéticos, sólidos e insolubles en agua, que se presentan en forma de esferas o perlas desde 0,3 a 1,2mm de diámetro. También es posible encontrarlas en forma de polvo. Contienen sitios activos con carga electrostática, positiva o negativa, que son neutralizados por un ion de carga opuesta que es retenido, denominado contraión.

Se les denomina resinas catiónicas a las resinas que pueden captar cationes en solución, y a su vez resinas aniónicas a las que captan aniones. Se pueden clasificar también como:

- Resinas catiónicas ácido fuerte
- Resinas catiónicas ácido débil
- Resinas aniónicas de base fuerte
- Resinas aniónicas de base débil

Las resinas que son fuertemente ácidas o fuertemente básicas funcionan bien a cualquier rango de pH. En cambio las resinas débilmente ácidas funcionan adecuadamente a altos valores de pH y las resinas débilmente básicas funcionan adecuadamente a bajos valores de pH.





Algunas propiedades importantes para las resinas son:

- Hinchabilidad: adsorción de agua, la resina puede alcanzar hasta 4 veces el volumen de la resina seca.
- Resistencia mecánica: Capacidad de resistir a las fuerzas aplicadas sin romperse.
- Resistencia a la abrasión: Capacidad de mantener su forma y apariencia al ser friccionado con otros cuerpos.
- Selectividad: Es la preferencia de resinas por iones que poseen características de carga similares.
- Capacidad de carga: Se define como la cantidad de grupos funcionales por unidad de masa o volumen de resina disponible para el intercambio.

Cada una de estas propiedades depende del contenido de divilbenceno, un bajo contenido de éste genera una mayor hinchabilidad dado que los grupos funcionales de la resina tienden a hidratarse afectando de forma negativa la capacidad de extracción y disminuyendo su resistencia mecánica. Además, se tiene una cinética de intercambio mayor.

### **2.2.2 Isotherma de extracción**

Corresponde a la curva de equilibrio de distribución de un metal entre la fase de resina y la fase acuosa a temperatura fija para una determinada composición de fase acuosa y de resina. Si bien los procesos de intercambio iónico son de naturaleza química, la interacción de los iones con la resina es igual de importante que la difusión misma de los iones dentro de ella. En la Figura 5 se presenta curvas características de equilibrio de extracción en las que se relaciona la capacidad de intercambio expresada como gr metal en la resina por gramo de resina en términos de la concentración del metal en solución.

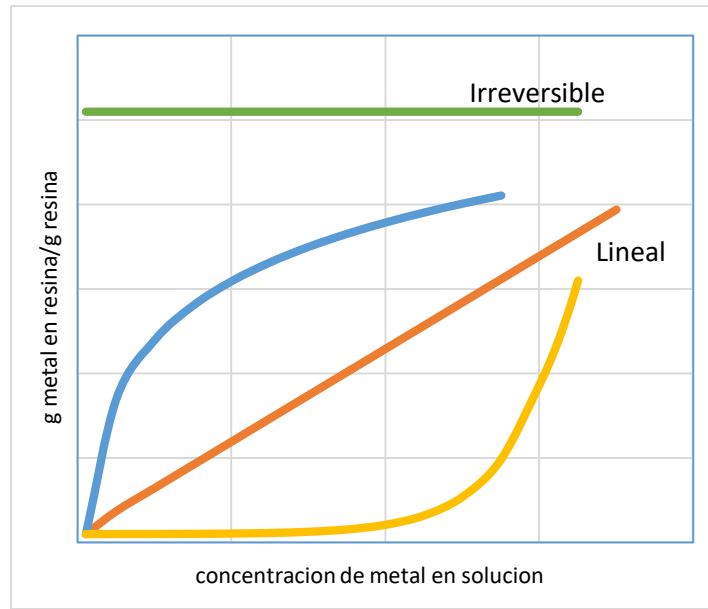


Figura 5: Curvas de Isotherma de extracción [6]

Isotermas con una curva hacia abajo indican que existe una mayor selectividad o afinidad de la resina por el determinado metal. En el caso que la curva tenga un comportamiento contrario la captación del metal sería desfavorable. En caso de que se presente una isoterma favorable, la capacidad de carga máxima de la resina puede ser obtenida mediante el valor asintótico que se presente en el eje vertical. Distintos tipos de isotermas de equilibrio puede observarse en la Figura 5. En el caso que la captación sea irreversible, la isoterma de la reacción quedaría representada con un valor constante.

### 2.2.3 Columna de intercambio iónico

La columna de intercambio iónico es un equipo tradicional que se emplea para el proceso de intercambio iónico. Contiene la resina que es contactada con un flujo descendente o ascendente de solución acuosa en forma continua hasta agotar la capacidad de contacto o hasta que se cumpla alguna condición previamente definida. El volumen ocupado por la resina dentro de la columna, incluyendo los espacios intersticiales entre las perlas de resina, se le llama volumen del lecho, también conocido como BV por sus siglas en inglés *bed volume*. Comúnmente las operaciones en las que se emplean columnas constan de una serie de estas.

### 2.2.4 Carga de columnas

La etapa de carga de una columna de intercambio iónico se puede representar mediante una curva llamada curva de ruptura. Se grafica la concentración de metal del efluente contra la cantidad de solución de alimentación o en relación al *bed volume*. A medida que la solución de fluye a través de la columna, el metal es captado por la resina hasta que alcanzar el punto de quiebre, dónde la concentración del efluente comenzará a aumentar hasta el punto de terminación del lecho. Esto quiere decir que la resina se encuentra totalmente cargada.

En la Figura 6 se puede apreciar un ejemplo de curva de ruptura, donde  $Y_0$  corresponde a la concentración de alimentación e  $Y_B$  a la concentración del efluente en el punto de quiebre.

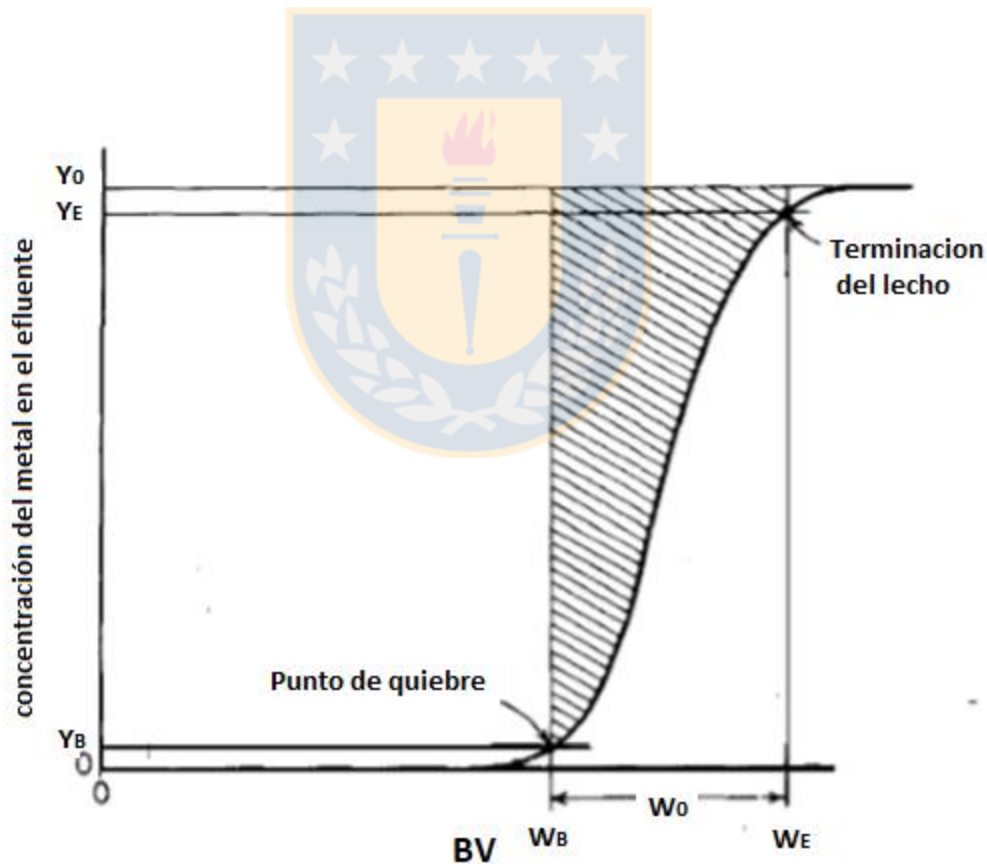


Figura 6: Ejemplo de curva de ruptura [7]

La cantidad de metal extraído, se puede calcular mediante el área entre la concentración de alimentación y la curva de ruptura. De la misma manera el área bajo la curva representaría la cantidad del metal no extraído con lo que se podría hacer una representación de la eficiencia del proceso. Mientras más estrecho sea la zona entre el punto de quiebre y el de agotamiento del lecho, la zona entre los puntos  $W_B$  y  $W_E$ , menor será la cantidad del metal en el efluente. Parámetros como los flujos, selectividad, concentraciones de iones y/u otros metales presentes, tamaño, geometría y dimensiones de la columna influyen en la extracción y se podría apreciar en la forma de la curva.

### 2.2.5 Elución en columnas

La siguiente etapa del proceso se conoce como elución, también llamada etapa de re-extracción y tiene como finalidad la liberación del metal previamente cargado en la resina mediante una solución llamada eluyente. A la solución de salida que contiene el metal extraído de la resina y parte del eluyente que no reaccionó se le llama eluido.

La elución se puede representar graficando la concentración del metal en el eluido contra la cantidad de eluido, si se tiene una alimentación constante también puede ser representada en unidades de tiempo. En la Figura 7 se puede apreciar un ejemplo de elución representativa.

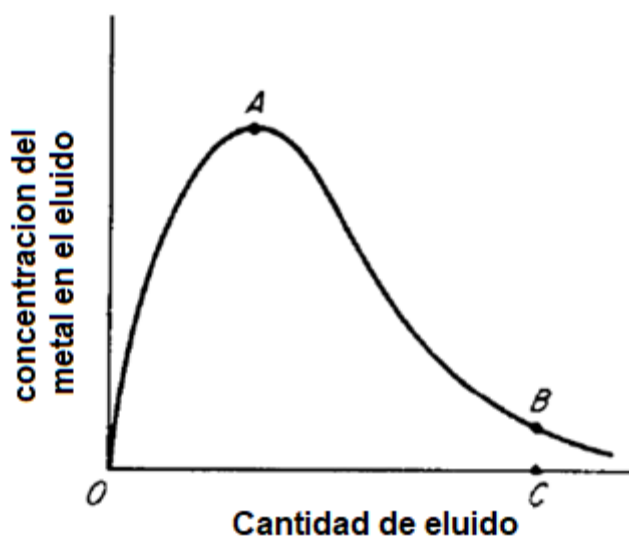


Figura 7: Gráfico de una elución representativa [7]

El área bajo la curva OABC representa la cantidad de metal eluido. En caso en que no se logre eluir la totalidad de metal cargado en la resina, este se irá acumulando en cada ciclo del proceso provocando una pérdida en la capacidad de carga de la resina.

Cabe destacar que los parámetros que influyen en la anteriormente mencionada curva de ruptura, también influyen en la curva de elución.

Por lo general, después de las etapas de carga y de elución existe una etapa adicional donde la resina es lavada para limpiar restos de solución de la etapa previa. Existe la posibilidad que se carguen especies que no son eluidas y se acumulen en cada ciclo disminuyendo la capacidad de carga de la resina. Para casos como este la resina pasa por una etapa de elución específica que se le denomina regeneración.

## 2.3 Estado del arte

Se presenta a continuación estudios que han sido considerados en el estado del arte de las resinas para la recuperación de molibdeno.

Sung-Ho Joo et al [8] investigaron la recuperación de renio utilizando dos tipos de resinas aniónicas de intercambio iónico, Purolite A-170 y Purolite A-172. En el caso de la resina A-170, la eficiencia de absorción de renio y molibdeno fue de 90 y 20% respectivamente con un pH de 0, un tiempo de contacto de 40 minutos y una relación sólido líquido de 40g/m<sup>3</sup> a 25°C. Bajo las mismas condiciones para la resina A-172 la eficiencia de absorción de renio y molibdeno fue de un 90 y 0% respectivamente. La eficiencia de absorción fue similar para ambas resinas, sin embargo la resina Purolite A-172 fue más selectiva para el renio.

El molibdeno es un reactivo fundamental en la refinación del petróleo, es por eso que en este estudio se buscó recuperar molibdeno de efluentes provenientes del proceso catálisis de hidrodesulfuración del petróleo, los cuales contienen entre un 10 y un 30% de molibdeno.

Manseung Lee et al [9] investigaron sobre el intercambio iónico de molibdeno desde soluciones de ácido fuerte con HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para averiguar sobre la existencia de complejos aniónicos de Mo en concentraciones entre 1 y 9 M. De los resultados obtenidos

se concluyó que complejos aniónicos de Mo se comenzaban a formar desde 3 M en soluciones de HCl y desde 1 M en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La solución se preparó disolviendo Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O en agua destilada. La concentración ácida de la solución se ajustó utilizando HCl (35%) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se utilizó AG 1-X8(Bio-Rad) y Diphonix (Eichrom) como resinas aniónicas y catiónicas respectivamente.

Cox y Schellinger [10] realizaron un estudio de laboratorio sobre lixiviación y concentración por intercambio iónico de molibdeno de tres fuentes, un concentrado bajo con 0,015% de MoS<sub>2</sub>, un concentrado de cobre con 1,05% MoS<sub>2</sub> y un concentrado de alto grado con 63% de MoS<sub>2</sub>. En esta investigación los concentrados fueron lixiviados con hipoclorito de sodio a diferentes temperaturas. De los resultados obtenidos una solución de 3% de hipoclorito a temperatura ambiente fue seleccionada como óptima en concentración y temperatura. Posteriormente se evaluaron distintas resinas para la etapa de intercambio iónico (Amberlite IRA-400, Amberlite IRA-410, Permutit's S-2 y Deacidite). Se observó que la resina IRA-400 tenía una mayor velocidad de absorción, mientras que la IRA-410 mostró levemente un menor rango de absorción. Ambas resinas con una capacidad de carga poco mayor a los 0,24g de MoO<sub>4</sub> por gramo de resina mientras que la resina S-2 mostró un rango de absorción menor a las resinas IRA-400 e IRA-410 pero una mayor capacidad. La resina Deacidite mostró menor rango de absorción y menor capacidad que las demás. Se seleccionó la resina IRA-400 como la más adecuada para el intercambio para la recuperación de molibdeno de la solución anteriormente mencionada. La elución se llevó a cabo con 200ml de 8% de solución de hidróxido de sodio, la resina se regeneró con ácido clorhídrico 1M y el eluido se trató con cloruro de calcio para recuperar molibdeno como molibdato de calcio y ácido nítrico para recuperarlo como óxido de molibdeno.

Bhappu [10] utilizó la el estudio anterior de Cox y Schellinger como guía para realizar su investigación. Utilizó las resinas DOWEX 21K y Amberlite IRA-400 para estudiar su absorción en soluciones de lixiviación con hipoclorito. Estableció que para una recuperación óptima de molibdeno de soluciones de lixiviación, la resina debe ser cargada a pH entre 1 y 3 y descargada a pH entre 7 y 9.

La empresa Ecometales [11] encontró un método de recuperación de molibdeno desde concentraciones ácidas diluidas con alto contenido en arsénico. El método consiste en el

contacto del PLS pre filtrado con resinas aniónicas de intercambio iónico; lavado de resina cargada con agua; extracción de molibdeno desde la resina con una solución alcalina regenerada de amonio para formar molibdato de amonio; lavado de la resina descargada con agua; adición de sales de fierro o magnesio para formar un precipitado que es enviado a la etapa de disminución de arsénico y una solución que contiene molibdato de amonio; adición de ácido a la solución libre de arsénico para la precipitación de molibdato de amonio; separación del precipitado por filtración y recirculación de la solución obtenida al PLS inicial; calcinación del precipitado para obtener amoniaco y trióxido de molibdeno; y recuperación del amoniaco liberado para un siguiente uso en la solución regenerada.

Algunas resinas que se utilizaron en este proceso alcanzaron recuperaciones de hasta 90% del molibdeno que se encontraba inicialmente en el PLS, tan como ocurrió con la resina MP64.

Del estado del arte se cree posible emplear las resinas nombradas en la Tabla 2.

Tabla 2: Resinas aniónicas y catiónicas posibles a utilizar

<b>Resinas Aniónicas</b>	<b>Resinas Catiónicas</b>
Resina LEWATIT MP500	Resina AMBERLITE 200CNa
Resina LEWATIT M500	
Resina LEWATIT MP64	

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizaron pruebas experimentales con el objetivo de estudiar la posibilidad de recuperar molibdeno en presencia de otros elementos en altas concentraciones desde PLS del proceso de tostación-lixiviación de concentrados de cobre por intercambio iónico. Las soluciones utilizadas fueron generadas en el laboratorio y sus características son especificadas más adelante.

Las pruebas se realizaron en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción

#### 3.1 Equipamiento experimental pruebas de IX

El equipamiento de laboratorio utilizando durante las pruebas experimentales batch y en columna fue el siguiente:

##### 3.1.1 Pruebas batch

- Matraces Erlenmeyer de 250mL
- Matraces de 3 y 5 litros.
- Agitador mecánico
- Probetas graduadas de 100 y 250 mL
- Pipetas de 5 y 10 mL.
- Resinas Lewatit MP500, Lewatit M500 y Amberlite 200CNa
- Papel filtro
- Agitador Shaker SK-300
- Frascos de muestras y análisis
- Equipo de protección personal





### 3.1.2 Pruebas en columna

- Matraces de 250, 500 y 1000mL
- Probetas graduadas de 100 y 250 mL
- Pipeta de 5 mL.
- Resinas Lewatit MP500y Lewatit M500
- Papel filtro
- Frascos de muestras y análisis
- Equipo de protección personal
- Bomba peristáltica Masterflex L/S Modelo 77200-60
- Bajada de suero
- Lana de vidrio
- Pipeta de 25mL (utilizada como columna)
- Mangueras de silicona

### 3.2 Procedimiento experimental

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo en el siguiente orden y con las especificaciones detalladas a continuación.

#### 3.2.1 Preparación de muestras:

Previamente a la lixiviación se hizo un total de 3 roleos con las muestras de las descargas de calcinas (M1, M2, M3) de las cuales se extrajeron 3 muestras de cabeza. Las muestras cabeza fueron enviada a análisis y se prosiguió a hacer una lixiviación agitada con cada una de las tres descargas anteriormente mencionadas.

#### 3.2.2 Lixiviación

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo utilizando 25g de calcinas a temperatura constante de 50°C con una concentración de ácido de 100gpL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y un tiempo de agitación de 2 horas a 370 RPM a una razón sólido/líquido de 1/10 tal como se muestra en la Figura 8.



Figura 8: Prueba de lixiviación de calcinas

Una vez finalizada la prueba, el PLS obtenido se envió a análisis para poder identificar qué elementos podrían ser de interés para extraer. De los elementos revelados en el análisis se pudo encontrar cobre, hierro y pequeñas concentraciones de cinc y molibdeno, entre otros elementos menos significativos.



Figura 9: Solución proveniente de calcinas lixiviadas y filtradas

### 3.2.3 Generación de PLS

Conociendo ya los elementos de interés que se pueden encontrar en PLS de calcinas de cobre posterior a la etapa de recuperación de cobre, se decidió generar una solución sintética con las concentraciones de molibdeno, zinc, cobre y hierro indicadas en la Tabla 3.

Tabla 3: Concentración del PLS a emplear para las pruebas de laboratorio

Mo [mg/L]	Zn [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]
200	3000	1000	10.000

Para la generación del PLS se utilizó sulfato férrico, sulfuro de zinc, molibdato de sodio, sulfato de cobre, ácido sulfúrico y agua destilada. Se calcularon las masas correspondientes de cada reactivo para poder generar determinados volúmenes de solución.

Se generó una primera solución PLS utilizando un matraz de 2L, para un volumen de solución de 1,5L de agua destilada y 5 gpl de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura de 60 °C con agitación 370 RPM. Durante los primeros minutos se adicionó la cantidad de reactivos correspondientes para el determinado volumen y se dejó agitar durante 2 horas.

Una vez terminada la agitación se filtró la solución obtenida y se tomó una muestra cabeza que fue enviada a análisis.

Posteriormente se generaron las soluciones bajo las mismas condiciones pero de distintos volúmenes.

## 3.1 Programa pruebas IX

### 3.3.1 Pruebas preliminares para selección de resina

Inicialmente se realizaron pruebas para decidir con qué tipo de resina se iba a trabajar; aniónicas, catiónicas o ambas. Se realizaron 7 pruebas en donde en 6 de ellas se utilizaron dos resinas aniónicas distintas y en la restante se utilizó sólo una resina catiónica.

Para dichas pruebas se utilizó un volumen de solución de PLS de 100mL y 2 g de resina con un tiempo de 4 horas de agitación a 260 RPM.

En la Tabla 4 se nombran las resinas utilizadas y el pH a que se trabajó con cada resina.

Tabla 4: Resinas y pH correspondientes en pruebas preliminares para selección de resina

pH	Resina utilizada	Tipo de resina
1,02	Amberlite 200CNa	Catiónica
1,99	MP500, M500	Aniónicas
2,22	MP500, M500	Aniónicas
3,03	MP500, M500	Aniónicas

### 3.3.2 Isotherma de extracción

La prueba de isoterma se llevó a cabo agitando 6 matraces Erlenmeyer de 250mL cada uno con distintos volúmenes de PLS de solución y con distintas cantidades de resina, agitándose durante 4 horas a 250 RPM. Los volúmenes de solución y masas de resina respectivos utilizados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Volumen de PLS y masa resina utilizados para pruebas de isoterma.

<b>Volumen PLS (mL)</b>	200	200	100	50	50	50
<b>Masa Resina (g)</b>	0,5	1	1	1	2	3
<b>g resina/mL PLS</b>	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,04	0,06

Esta prueba se realizó utilizando las resinas Lewatit MP500 y Lewatit M500. Realizando una prueba para cada resina. Posteriormente se filtró cada matraz y se envió a análisis.

Las concentraciones iniciales y densidades de las resinas utilizadas para las pruebas de isoterma se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Densidades de resina utilizados para pruebas de isoterma

Resina	MP500	M500
<b>densidad resina (g/ml)</b>	1,06	1,08

### **3.3.3 Cinética de extracción**

Las pruebas de cinética de extracción se realizaron de forma distinta para cada una de las resinas.

Para la resina Lewatit M500 se utilizaron 7 matraces Erlenmeyer de 250mL donde se contactó 100mL de solución con 1g de resina en cada uno de los ellos. Se comenzó con una agitación a 260 RPM y se fueron extrayendo matraces a tiempos establecidos de 7,5, 15, 30, 60, 120, 240 y 480 minutos. De cada matraz se extrajo una muestra y se enviaron a análisis químico.

Para la resina MP500 se utilizó un matraz Erlenmeyer de 250mL, contactándose 200mL de solución con 2g de resina. Se agitó a 260RPM y se fueron tomando muestras de 5mL a distintos tiempos establecidos de 7.5, 15, 30, 60, 120, 240 y 480 minutos. Posteriormente cada muestra fue enviada a análisis químico.

### **3.3.4 Prueba de carga en columna**

Para las pruebas de carga de columna se armó un sistema utilizando una pipeta de 25mL conectada por la parte superior a un matraz que almacenaba la solución de alimentación mediante dos mangueras de silicona, una de alimentación y otra de purga. La manguera de alimentación pasaba a través de una bomba peristáltica, la cual ayudaba a la alimentación del PLS y la otra manguera se usaba para purgar el exceso de alimentación y manteniendo a su vez una altura constante en la columna. Adicionalmente existía una tercera manguera conectada a la pipeta con el fin de evitar que aumentase la presión dentro del sistema.

La parte inferior de la pipeta estaba conectada al matraz de recepción mediante una bajada de suero, la cual controlaba el caudal del efluente de la columna y a su vez el tiempo de residencia.

La pipeta fue rellena con 18mL de resina que correspondían a 15cm de altura en la columna y con lana de vidrio en su base con la función que la resina no escapara por la parte inferior de la pipeta durante la prueba.

En la Figura 10 se puede apreciar un esquema del sistema que se utilizó para las pruebas realizadas en columna.

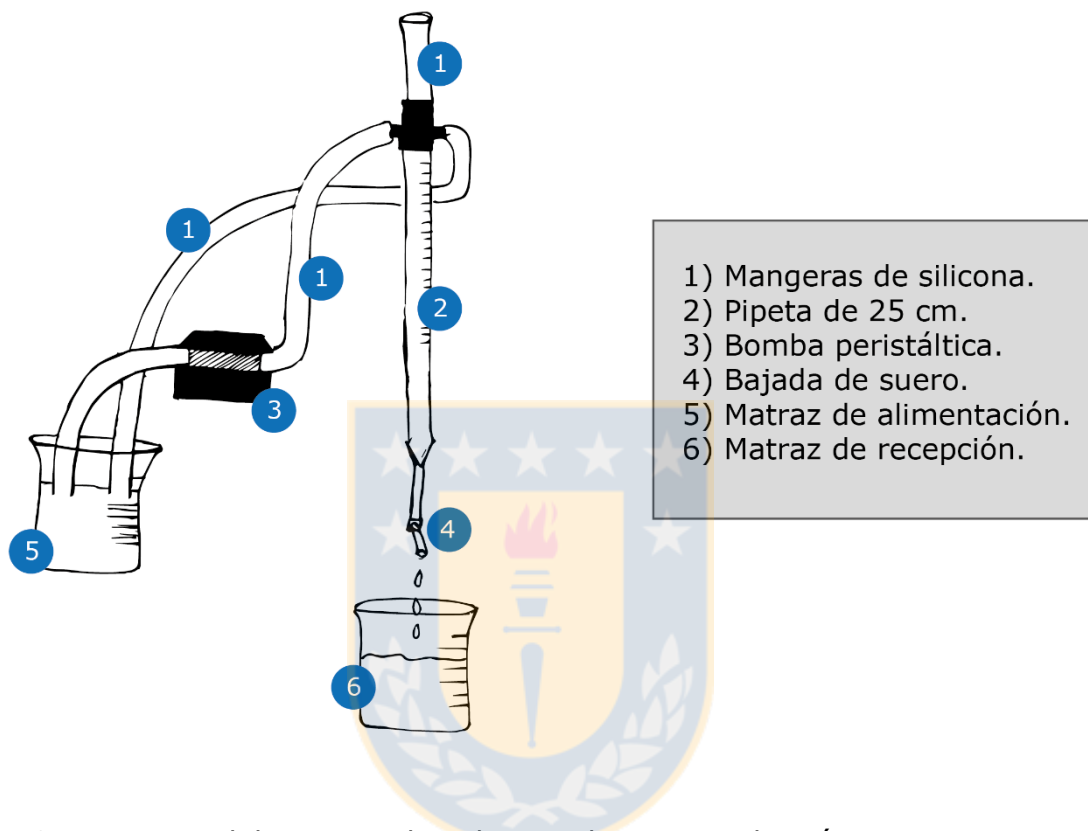


Figura 10: Esquema del sistema de columna de intercambio iónico y sus componentes

Una vez puesta en marcha la prueba de carga se extrajeron muestras del efluente de la columna a distintos tiempos, además de una muestra inicial que se tomó previo al comienzo de la prueba. Una vez terminada la prueba de carga las muestras fueron enviadas a análisis para determinar sus concentraciones.

Las concentraciones iniciales de las soluciones utilizadas para cada resina se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Concentraciones solución PLS en pruebas de carga de columna para cada tipo de resina.

	MP500	M500
Mo [mg/L]	93,20	119
Zn [mg/L]	2550	2913
Cu [mg/L]	593	795
Fe [mg/L]	5675	7400

### 3.3.5 Pruebas de elución

En las pruebas de elución se utilizó la misma metodología que en la pruebas de carga con la diferencia que se disminuyó el tiempo de residencia mediante el aumento de caudal del efluente.

Las eluciones se realizaron en dos etapas, una primera etapa de limpieza de impurezas con una solución de  $H_2SO_4$  y una segunda etapa de elución de molibdeno con una solución de NaOH. Durante todas las eluciones se tomaron muestras a distintos tiempos, las que posteriormente fueron enviadas a análisis químico. Los volúmenes, concentraciones y tiempos de duración de prueba se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8: Volúmenes, concentraciones y tiempos empleados en etapas de elución.

Etapas de elución	Eluyente	Volumen utilizado	Concentración	Tiempo total de prueba	Tiempo entre toma de muestras
Primera Etapa	$H_2SO_4$	160ml	120 gpl	1 hora	20 minutos
Segunda etapa	NaOH	720ml	80 gpl	4 horas	30 minutos

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos de las pruebas realizadas en este trabajo y sus respectivas discusiones. Los análisis químicos se llevaron a cabo en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción.

Los resultados corresponden al análisis de molibdeno, cinc, cobre y hierro presentes en las distintas pruebas. En éstas se evaluó la extracción de molibdeno mediante las resinas Lewatit MP500 y M500.

Los resultados se agrupan en las siguientes categorías

- Lixiviación de calcinas
- Isoterma de extracción
- Cinética de extracción
- Pruebas de carga en columna
- Pruebas de elución



### 4.1 Lixiviación de calcinas

Se lixiviaron 3 muestras de calcinas de un proyecto de memoria anterior.<sup>2</sup>

Para las pruebas de lixiviación se utilizó 25g de mineral sólido previamente tratado, a condiciones de temperatura constante de 50°C, concentración de ácido de 100g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, razón sólido líquido 10/1 y tiempo de 2 horas.

Los resultados de las concentraciones de las lixivitaciones de calcinas se muestran en la Tabla 9.

---

<sup>2</sup> "Estudio del tratamiento de concentrados altos en arsénico mediante el proceso de tostación oxi-sulfatante y lixiviación" de FRANCISCO JAVIER VARELA GARRIDO.



Tabla 9: Caracterización química de calcinas lixiviadas

	Cu[mg/L]	Fe[mg/L]	Zn[mg/L]	Pb[mg/L]	Ag[mg/L]	Mo[mg/L]
<b>A.L-01</b>	26,8	10063	300	400	0,07	13,6
<b>A.L-02</b>	30,6	1900	469	3,64	0,56	22,5
<b>A.L-03</b>	34,8	1075	300	3,24	0,31	15,1

Los resultados muestran bajas concentraciones de molibdeno, por lo cual se asumirá que esta concentración aumentará en una operación con recirculación de las soluciones. El PLS A.L-01 muestra que la calcina utilizada contiene mucho hierro soluble lo que se debería a una tostación deficiente. Para el estudio se utilizara un PLS sintético generado en el laboratorio.

#### 4.2 Pruebas preliminares para selección de resina

La concentración inicial del PLS con el que se realizaron las pruebas de selección de resina se muestran en la Tabla 10. También se muestran las concentraciones finales de las pruebas y los pH correspondientes de trabajo, los cuales fueron ajustados previamente a dichas pruebas.

Tabla 10: Concentración inicial y final en pruebas de selección de resina y pH de trabajo

	Solución	Mo[mg/L]	Zn[mg/L]	Cu[mg/L]	Fe[mg/L]
	<b>Solución Inicial</b>	118	3094	656	6750
pH					
1,02	<b>Amberlite 200CNa</b>	108	2975	443	5300
1,99	<b>MP500</b>	19	2531	588	5156
2,22	<b>MP500</b>	13	2125	468	4075
3,02	<b>MP500</b>	11	2375	531	5406
1,99	<b>M500</b>	31	2750	353	5425
2,22	<b>M500</b>	20	2350	525	4575
3,03	<b>M500</b>	20	2175	485	3875

Se puede apreciar en la Tabla 10 que para las resinas aniónicas MP500 y M500 existe captación de molibdeno en la resina a distintos pH trabajados, mientras que para la resina catiónica Amberlite 200CNa, existe una muy baja captación de molibdeno.

### 4.3 Isotherma de extracción

Esta prueba tiene como objetivo trazar las curvas de isoterma de extracción para las especies en solución. A continuación se presentarán las curvas de isothermas de extracción para las distintas resinas utilizadas.

La Figura 11 muestra las isothermas de extracción de molibdeno utilizando las resinas Lewatit MP500 y Lewatit M500.

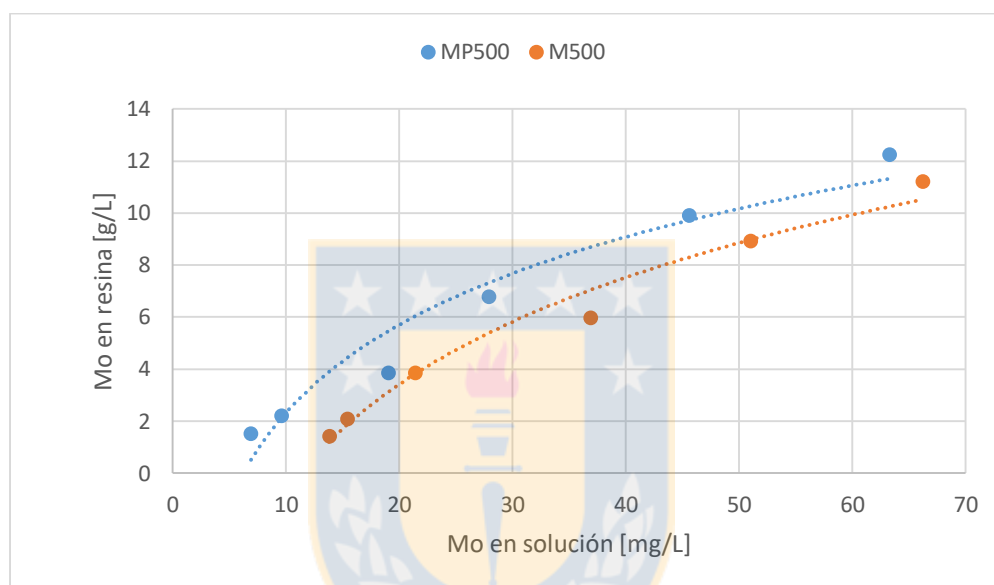


Figura 11: Gráfico de isoterma de extracción de Mo en solución PLS con resinas MP500 y M500

A partir de la Figura 11 se puede observar que existe carga de molibdeno a bajas concentraciones de molibdeno en solución. Las resinas Lewatit MP500 y Lewatit M500 actúan de forma muy similar a bajas concentraciones de molibdeno. Teniendo ambas curvas hacia abajo se puede notar que tienen una afinidad por el molibdeno. La resina MP500 permite llegar a concentraciones menores a 10 mg/L y la resina M500 a concentraciones levemente mayores a 10 mg/L de Mo en solución. Los datos utilizados para generar estos gráficos se pueden encontrar en los Anexos.

#### 4.4 Cinética de extracción

Para estas pruebas se contactó la solución con resina y se tomaron muestras a tiempos previamente establecidos. En la Figuras 12 se grafican los comportamientos cinéticos de las resinas Lewatit MP500 y Lewatit M500 para captar Mo en solución.

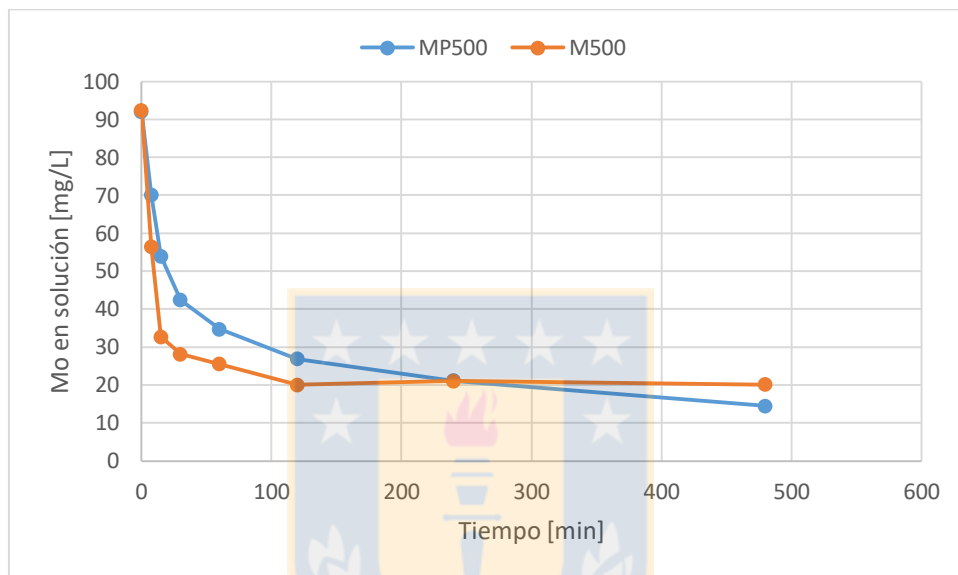


Figura 12: Gráfico cinética de extracción de Mo con resinas MP500 y M500

Se puede observar que ambas resinas alcanzan concentraciones bastante similares en los primeros 7 minutos de contacto. Sin embargo la curva cinética utilizando la resina M500 comienza a estabilizarse antes que la resina MP500, es decir su cinética de extracción es un poco más rápida. Los datos utilizados para generar estos gráficos se pueden encontrar en los Anexos.

De los resultados de las últimas muestras de las pruebas cinéticas se calculó el coeficiente de distribución para los 4 elementos, los cuales se muestran en la Tabla 11. Se puede observar que la resina M500 presenta resultados más favorables, es decir es más selectiva.

Tabla 11: Coeficiente de distribución calculado a los 480 min de las pruebas cinéticas.

	D-Cu	D-Fe	D-Mo	D-Zn
MP500	13,3	32,9	305,5	45,5
M500	0,2	8,0	325,2	16,2

#### 4.5 Pruebas de carga en columna

En las pruebas de carga en columna, se contactó un volumen aparente de 18mL de resinas con 1900 mL de solución PLS. Se realizó una prueba independiente para cada resina Lewatit MP500 y Lewatit M500.

Las concentraciones utilizadas, tiempo de carga, volumen de PLS y tiempo de residencia se pueden apreciar en la Tabla 12, mientras que los tiempos de toma de muestras se muestran en las tablas 13 y 14.

Tabla 12: Concentraciones de PLS, tiempo de residencia, volumen de PLS contactado y flujo de alimentación en pruebas de carga de columna para cada tipo de resina

	MP500	M500
Mo [mg/L]	93,20	119
Zn [mg/L]	2550	2913
Cu [mg/L]	593	795
Fe [mg/L]	5675	7400
Tiempo de carga (min)	3004	2734
Volumen total contactado (mL)	1900	1915
Tiempo de residencia (min)	26,87	25,69
Flujo de alimentación (mL/min)	0,63	0,70

Tabla 13: Tiempos de muestreo y sus respectivas concentraciones de molibdeno para resina MP500.

Muestra	Tiempo (min)	Mo [mg/L]
CO - 01	450	3,90
CO - 02	1101	3,92
CO - 03	1786	4,14
CO - 04	2351	4,40
CO - 05	3004	3,82
CO - AC		4,04

Tabla 14: Tiempos de muestreo y sus respectivas concentraciones de molibdeno para resina M500

Muestra	Tiempo (min)	Mo [mg/L]
CU - 01	409	5,88
CU - 02	867	7,70
CU - 03	1364	11,5
CU - 04	1800	12,6
CU - 05	2334	14,7
CU - 06	2734	13,8
CU - AC		10,6

En las Figuras 13 y 14 se pueden apreciar los gráficos de concentración de molibdeno en el efluente en la etapa de carga de columnas con sus respectivas resinas.

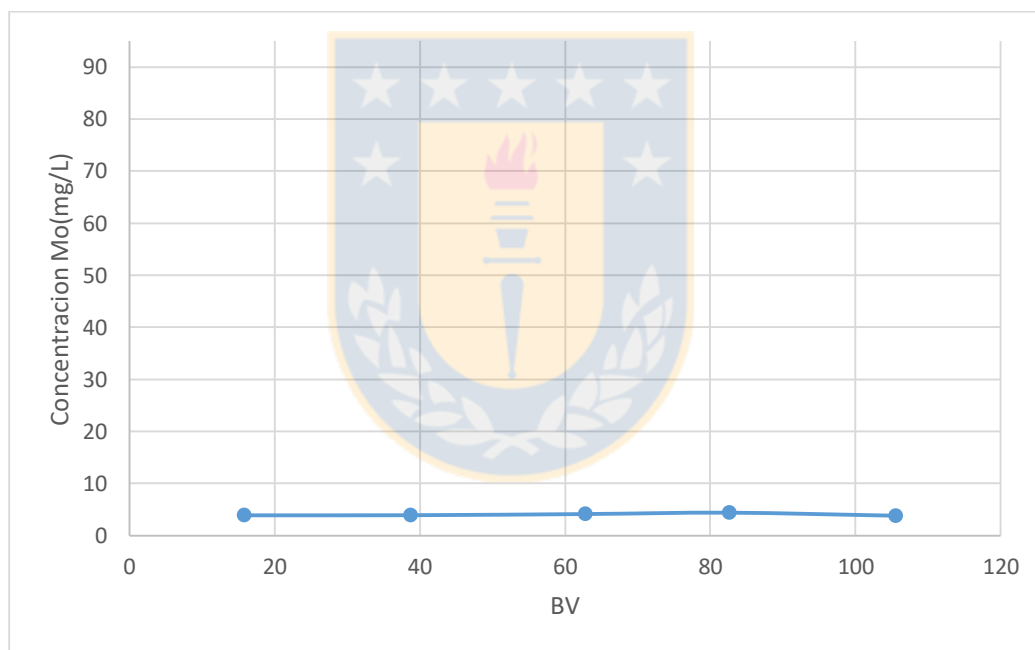


Figura 13: Gráfico de carga de columna con resina MP500 para un flujo de 2,11 BV/h.

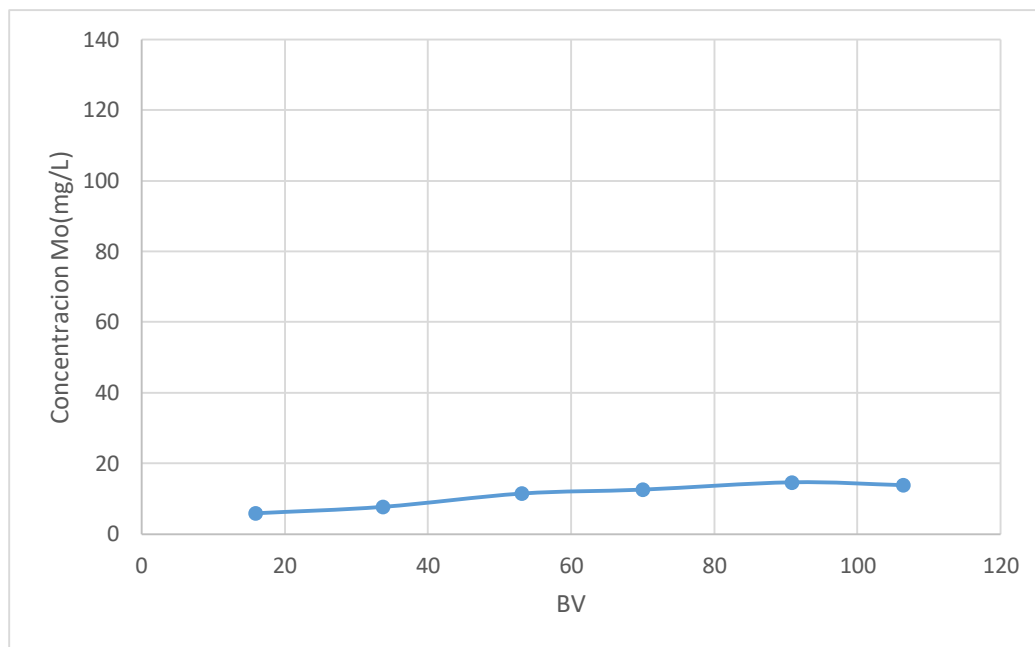


Figura 14: Gráfico de carga de columna con resina M500 para un flujo de 2,33 BV/h.

Las concentraciones iniciales, concentraciones acumuladas, porcentaje de extracción y concentración de molibdeno en resinas se pueden apreciar en la Tabla 15.

Tabla 15: Concentración de entrada, concentración salida, porcentaje de extracción y concentración en resina en carga de columnas

	MP500	M500
<b>Concentración inicial Mo (mg/L)</b>	93,20	119
<b>Concentración final acumulada Mo (mg/L)</b>	4,04	10,6
<b>Porcentaje de extracción</b>	96%	91%
<b>Mo en resina cargada(g/L)</b>	9,41	11,49

Se puede ver en la Tabla 15 que la mayor parte del molibdeno en solución queda retenido en las columnas de resina, superando un 90% de extracción para ambas resinas.

## 4.6 Pruebas de elución

La prueba elución se hizo en 2 etapas para cada resina;

Etapa 1: Elución con  $H_2SO_4$  para la remover impurezas.

Etapa 2: Elución del molibdeno con  $NaOH$ .

Las resinas Lewatit MP500 y M500 previamente cargadas en las pruebas de columna, se contactaron con soluciones de  $H_2SO_4$  con concentración de 120gpL y  $NaOH$  con una concentración de 80gpL en distintas etapas.

En las Figuras 15 y 16 se puede observar las curvas de elución de las resinas MP500 y M500 respectivamente, utilizando  $H_2SO_4$  como eluyente.

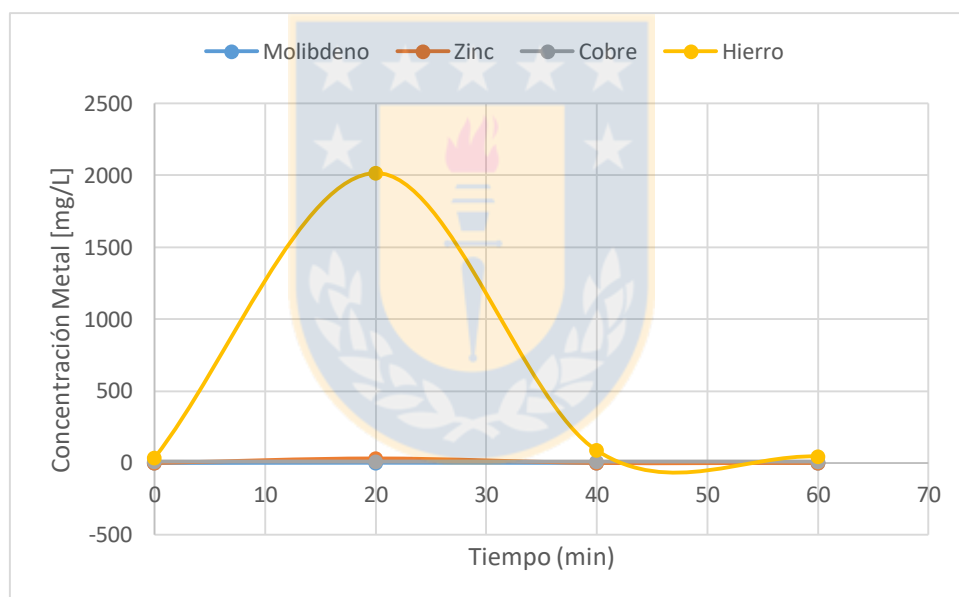


Figura 15: Elución de resina MP500 con solución  $H_2SO_4$  con concentración 120gpL para un flujo de 2,6 mL/min y un lecho de resina de 18 mL.

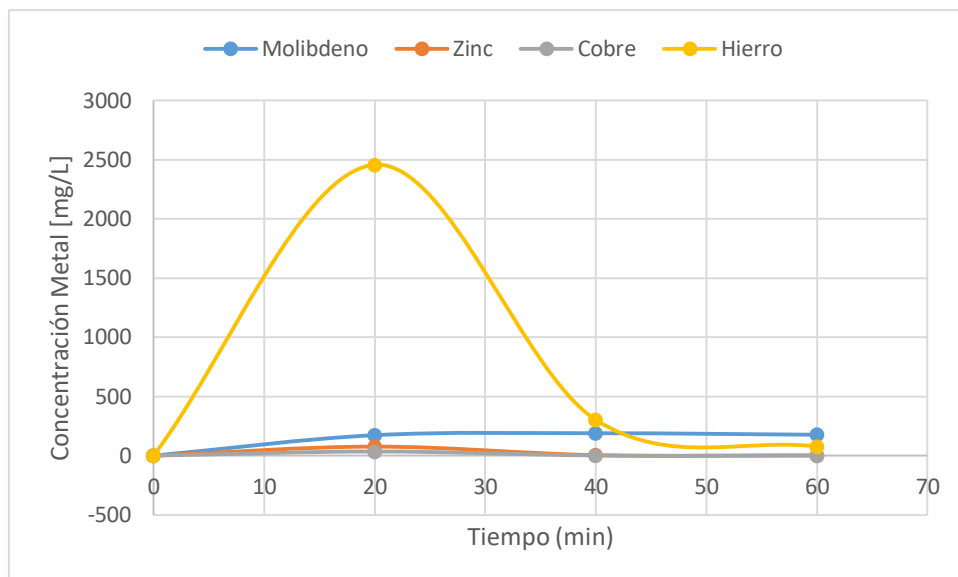


Figura 16: Elución de resina M500 con solución  $H_2SO_4$  con concentración 120gpL para un flujo de 2,98 mL/min y un lecho de resina de resina de 18 mL.

Se puede apreciar en las figuras 15 y 16 que la elución de hierro es sumamente significativa sobre todo en los primeros minutos y ya finalizando la primera etapa no quedaría hierro en las resinas por eluir.

En las figuras 17 y 18 se pueden observar las curvas de elución de las resinas MP500 y M500 respectivamente, utilizando NaOH como eluyente.

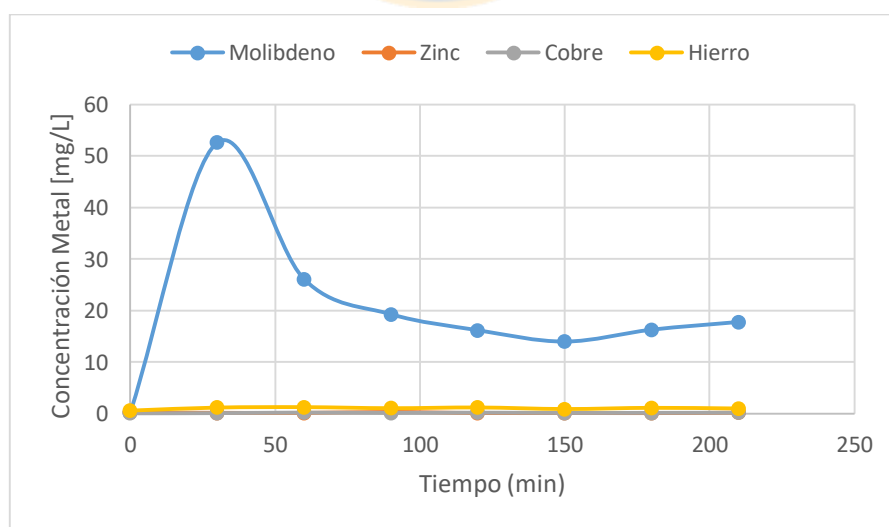


Figura 17: Elución de resina MP500 con solución NaOH con concentración 80gpL para un flujo de 2,98 mL/min y un lecho de resina de 18mL



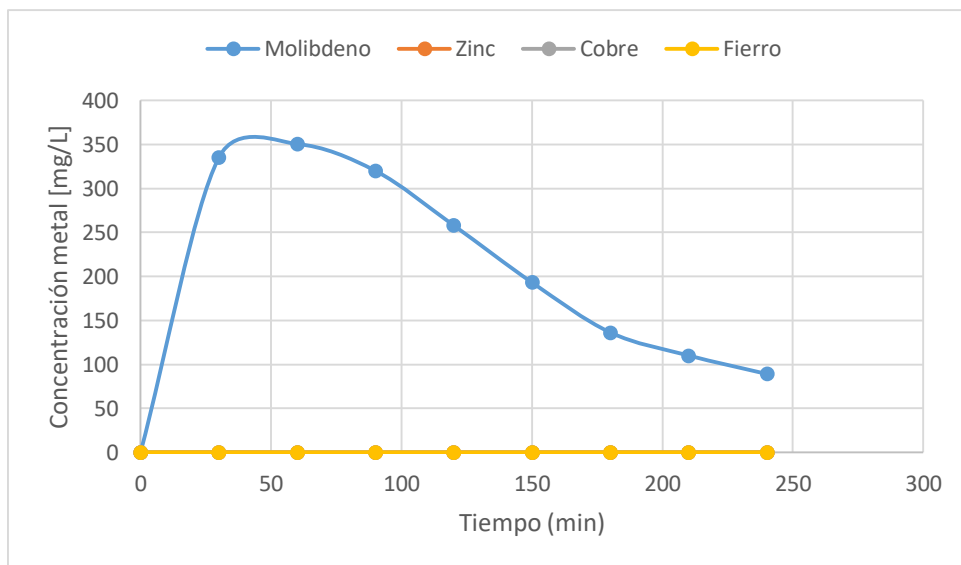


Figura 18: Elución de resina M500 con solución NaOH con concentración 80gpl para un flujo de 1,25/mL min y un lecho de resina de 18 mL

Se puede apreciar en las figuras 18 y 19 que en los primeros minutos la elución de molibdeno es significativa, y sobre todo que únicamente se está eluyendo molibdeno viendo concentraciones menores a 1,5 mg/L de los demás elementos.

En la Figura 19 podemos ver un gráfico normalizado que permite comparar las eluciones con NaOH mediante razón de concentración entre soluciones de elución y PLS iniciales de cada resina.

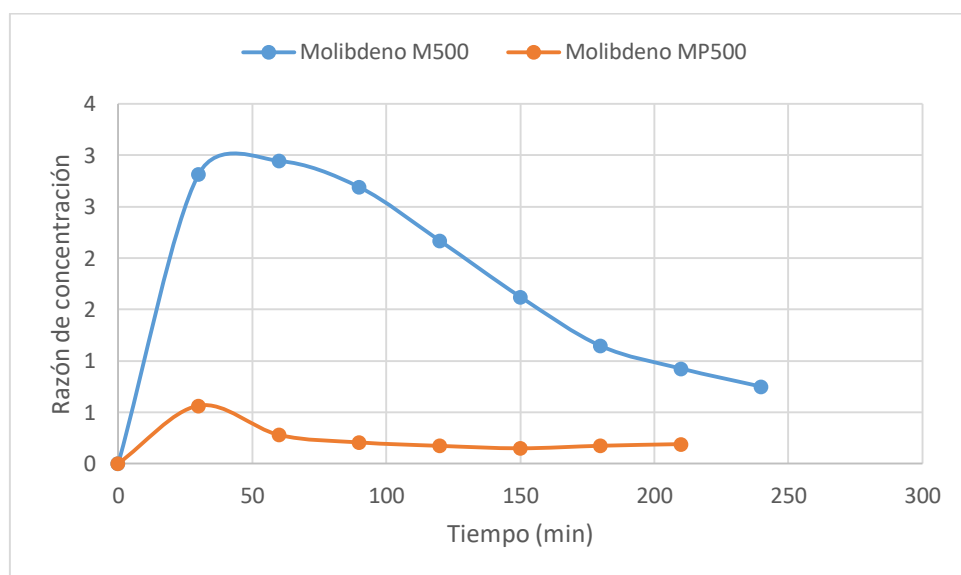


Figura 19: Razón de concentración de eluciones de resinas

Podemos ver que la resina M500 alcanza una razón de concentración significativamente más alta que la MP500, teniendo una mejor liberación del metal de la resina.

En la tabla 16 podemos ver los porcentajes de re-extracción en ambas etapas para ambas resinas.

Tabla 16: Molibdeno eluido en etapas de elución y porcentajes de re-extracción

	MP500	M500
<b>Mo en resina(mg)</b>	169,40	206,78
<b>Mo eluido con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(mg)</b>	0,15	30,57
<b>Mo eluido con NaOH (mg)</b>	22,62	86,07
<b>Re-Extracción con NaOH</b>	13,37%	48,85%

Los porcentajes de re-extracción se calcularon con respecto al molibdeno remanente posterior a la primera etapa de elución.

En la Tabla 17 se muestra una comparación entre las concentraciones entre los PLS y las soluciones producto de IX.

Tabla 17: Comparación PLS con soluciones producto de IX

<b>Concentración</b>	<b>MP500</b>		<b>M500</b>	
	<b>PLS</b>	<b>Solución Re-extracción</b>	<b>PLS</b>	<b>Solución Re-extracción</b>
<b>Mo [mg/L]</b>	93,20	33,75	119	309
<b>Zn [mg/L]</b>	2550	0,13	2913	0,40
<b>Cu [mg/L]</b>	593	0,18	795	0,26
<b>Fe [mg/L]</b>	5675	1,19	7400	1,36

Se observa que la diferencia de concentraciones que existe, dando como producto soluciones de molibdeno sobre 90%, y para el caso de la resina M500 aumentada 3 veces.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- De las pruebas se puede concluir que es posible recuperar molibdeno desde la solución mediante resinas aniónicas pero no es posible mediante resinas catiónicas, esto puede deberse a que al pH que se trabajó solo existe molibdeno en su forma aniónica.
- Las resinas evaluadas presentan capacidad de carga para las cuatro especies, Cu, Fe, Zn y Mo, presentando mayor afinidad por el molibdeno, independiente de la baja concentración en que se encuentra y en presencia de elementos que son hasta 87 veces de mayor concentración. Bajo estas condiciones las resinas MP500 y M500 logran captar más de un 91% de molibdeno en solución.
- El coeficiente de distribución calculado para los 4 elementos evaluados (Cu, Fe, Mo y Zn) le da una mayor selectividad a la resina M500.
- De las pruebas en columna, se puede concluir que en la elución es importante hacer una elución previa con  $H_2SO_4$  para eliminar especies como Zn y Fe que es el elemento de mayor concentración que se encuentra en solución. Esto permite tener la resina cargada únicamente con Mo, para una posterior elución que dará como resultado una solución prácticamente con sólo Mo, la cual tendría una concentración 3 veces mayor al PLS inicial.
- De las dos resinas evaluadas en las pruebas en columna, la MP500 presenta una extracción del 96% del Mo, mientras que con las M500 fue de 91%. Sin embargo en reextracción se obtuvo 48% de eficiencia de reextracción con la M500 y un 13% con la MP500. La eficiencia de reextracción tiene relación con la capacidad neta de IX de la resina para las condiciones estudiadas. Para las condiciones evaluadas, es posible la recuperación de molibdeno y se recomendaría la resina M500.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Soluciones, Tecnología de Purificación de.** *Intercambio Ionico.*
- [2] **USGS, Servicio Geológico de los Estados Unidos.**  
<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/molybdenum/index.html#mcs>.
- [3] **COCHILCO.** *Mercado de Minerales Perspectivas 2019.* 2019.
- [4] **Investment Mine.** <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/molybdenum-oxide/5-year/>.
- [5] **R., Treybal.** *Operaciones de Transferencia de Masa.* s.l. : Mc Graw Hil, 1980.
- [6] **DOW.** **Manual de Laboratorio** “Equilibrium Isotherm Testing for Liquid Phase Applications. 1997.
- [7] **Sung-Ho Joo, Young-Uk Kim, Jin-Gu Kang, J. Rajesh Kumar, Ho-Sung Yoon, P. K. Parhi y Shun Myung Shin.** *Recovery of Rhenium and Molybdenum from Molybdenite Roasting Dust Leaching Solution by Ion Exchange Resins.* 2012.
- [8] **Manseung Lee, Seongho Sohn y Myungho Lee.** *Ionic Equilibria and Ion Exchange of Molybdenum(VI) from Strong Acid Solution.* 2011.
- [9] **Gupta, C.K.** *Extractive Metallurgy of Molybdenum.*
- [10] **Felipe Andrés Lagno Sanchez, Ricardo Fernando Sepúlveda Letelier, Marcelo Gustavo Acuña Goycolea.** *Process for recovery of technical molybdenum from diluted leaching acid solution (PLS) with highly concentrated arsenic, from metallurgical residues.* US 9,279,168 B2 Chile, 8 de Marzo de 2016.
- [11] **International Molybdenum Association.** <https://www.imoa.info/index.php>.

## ANEXOS

### Tablas de resultados de análisis químicos

#### (1) Tablas Pruebas de Isotherma

MP500	Mo [mg/L]	masa resina(g)	volumen solución (mL)	Mo en resina[g/L]
<b>P.T.01</b>	63	0,5040	200	12,240
<b>P.T.02</b>	46	1,0025	200	9,897
<b>P.T.03</b>	28	1,0077	100	6,785
<b>P.T.04</b>	19	1,0140	50	3,836
<b>P.T.05</b>	10	2,0010	50	2,193
<b>P.T.06</b>	7	3,0170	50	1,502

M500	Mo [mg/L]	masa resina(g)	volumen solución (mL)	Mo en resina[g/L]
<b>P.T.07</b>	66	0,5046	200	11,215
<b>P.T.08</b>	51	1,0024	200	8,921
<b>P.T.09</b>	37	1,0053	100	5,962
<b>P.T.10</b>	21	1,0001	50	3,834
<b>P.T.11</b>	15	2,0010	50	2,078
<b>P.T.12</b>	14	3,0131	50	1,409

#### (2) Tablas Pruebas de Cinética de Reacción

Resina:	MP500				
Volumen PLS	100mL				
Muestra	Tiempo(min)	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]	Mo [mg/L]	Zn [mg/L]
	0	525	2260	92	2880
1	30	443	1555	42,4	1885
2	60	448	1660	34,7	1875
3	120	435	1590	26,9	1895
4	240	458	1660	21,1	1920
5	480			14,50	

Resina:	M500				
Volumen PLS	100mL				
<b>Muestra</b>	<b>Tiempo(min)</b>	<b>Cu [mg/L]</b>	<b>Fe [mg/L]</b>	<b>Mo [mg/L]</b>	<b>Zn [mg/L]</b>
	0			92	
8	7,5	575	2581	56,50	2175
9	15	500	2350	32,65	1950
10	30	525	2419	28,10	2038
11	60	556	2513	25,55	2144
12	120	531	2400	20,05	2025
13	240	575	2469	21,05	2163
14	480	588	2556	20,10	2206

## (3) Tablas Pruebas de carga de columna

## Carga Columna MP500

Muestra	Tiempo(min)	Mo [mg/L]	Zn [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]
CO - 00	0	93,20	2550	593	5675
CO - 01	450	3,90	2550	593	6725
CO - 02	1101	3,92	2500	623	5275
CO - 03	1786	4,14	2488	598	5025
CO - 04	2351	4,40	3725	600	5400
CO - 05	3004	3,82	2563	725	5325
CO - AC		4,04	2488	593	5850

## Carga Columna M500

Muestra	Tiempo(min)	Mo [mg/L]	Zn [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]
CU-00	0	119	2913	795	7400
CU - 01	409	5,88	3175	770	6700
CU - 02	867	7,70	2950	755	7800
CU - 03	1364	11,5	2425	45,0	7150
CU - 04	1800	12,6	2175	718	6450
CU - 05	2334	14,7	2325	728	6800
CU - 06	2734	13,8	2350	713	7450
CU - AC		10,6	2425	730	6725

## (4) Tablas Pruebas de Elución

## Primera Etapa Elución MP500

Muestra	Tiempo (min)	Mo [mg/L]	Zn [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]
RX - 00	0	0,14	0,20	11	37
RX - 01	20	1,92	31,80	10	2015
RX - 02	40	0,78	0,66	10	87
RX - 03	60	0,70	0,72	10	46
RX - 04 AC		0,96	4,55	11	716

## Segunda Etapa Elución MP500

Muestra	Tiempo (min)	Mo [mg/L]	Zn [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]
RX - 10	0	0,26	0,24	0,07	0,6
RX - 11	30	52,60	0,18	0,11	1,19
RX - 12	60	26,10	0,16	0,22	1,27
RX - 13	90	19,30	0,34	0,14	1,07
RX - 14	120	16,20	0,13	0,21	1,21
RX - 15	150	14,00	0,14	0,15	0,91
RX - 16	180	16,30	0,11	0,17	1,14
RX - 17	210	17,80	0,20	0,19	1,01
RX - 18 AC		33,75	0,13	0,18	1,19

## Primera Etapa Elución M500

Muestra	Tiempo(min)	Mo [mg/L]	Zn [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]
UX - 00	0	0,03	0,23	0,09	2,74
UX - 01	20	173	76,2	35,0	2456
UX - 02	40	189	3,78	1,49	302
UX - 03	60	176	1,99	0,72	77,0
UX - 04 AC		171	28,9	12,4	945

## Segunda Etapa Elución M500

	Tiempo(min)	Mo [mg/L]	Zn [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]
<b>UX - 10</b>	0	0,04	0,14	0,21	0,60
<b>UX - 11</b>	30	335	0,36	0,21	4,58
<b>UX - 12</b>	60	350	0,14	0,18	1,19
<b>UX - 13</b>	90	320	0,14	0,18	0,87
<b>UX - 14</b>	120	258	0,20	0,18	0,90
<b>UX - 15</b>	150	193	0,20	0,18	0,86
<b>UX - 16</b>	180	136	0,30	0,21	0,91
<b>UX - 17</b>	210	110	0,16	0,18	0,74
<b>UX - 18</b>	240	89	0,34	0,20	0,79
<b>UX - 19 AC</b>		309	0,40	0,26	1,36

