

Evaluación de la recuperación de vanadio y níquel por lixiviación ácida de las cenizas volantes del aceite combustible

César García¹, Roselis Rosales¹, Bianca Feijoo¹, Juan Hernández²,
José González² y Gabriela Carruyo²

¹Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Rafael Urdaneta, Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela.

²Laboratorio de Carbón, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela
cgarcia292002@yahoo.es , amorosogonzalez@yahoo.com

Recibido: 30/11/2012 Aceptado: 20/09/2013

Resumen

En este trabajo de investigación se evaluó la recuperación de vanadio y níquel a partir de las cenizas volantes del aceite combustible. Las operaciones de recuperación, se basaron en ensayos de lixiviación ácida por carga, variando los parámetros: tiempo de contacto (15, 30, 60 y 90 min), granulometría de las cenizas (original, -40+90 y -90+160 mesh), solución lixivante (HCl y HF) y concentración de la solución (10, 15 y 20%). Se realizó la cuantificación del contenido inicial de metales en las cenizas y el contenido final de metales en las muestras lixiviadas por espectrofotometría de absorción atómica con llama. Para la óptima recuperación de Ni las condiciones operacionales fueron: ácido fluorhídrico 10%, granulometría -90+160 mesh y 90 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 301,90 mg/L. y un factor de recuperación de 0,8171. Para la óptima recuperación de V las condiciones operacionales fueron: ácido fluorhídrico 20%, granulometría original y 30 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 2696,157 mg/L. y un factor de recuperación de 0,8758. A mayores tiempos de contacto mayor recuperación de metales. Las mejores extracciones se observaron, a la granulometría de -90+160 mesh. La fase dominante fue la sólida.

Palabras clave: Lixiviación ácida, cenizas volantes, recuperación de vanadio y níquel.

Evaluation of the recovery of vanadium and nickel by acid leaching from oil fly ash

Abstract

In this investigation paper, it was evaluated the recovery of vanadium and nickel by acid leaching of the fly ash from fuel oil. The operation of recovery includes tests of acid leaching by batch, varying the parameters: contact time (15, 30, and 60 y 90 min), size of particle (original sample, -40+90 and -90+160 mesh), leaching solution (HCl and HF) and concentration of the leaching solution (10, 15 and 20%). The quantification of the initial amount of metals in the fly ash and the final amount of metals in the leaching samples were made by espectrofotometry of atomic absorption. For the optimal recovery of nickel, the operational conditions were: fluorhydric acid 10%, particle size -90+160 mesh y 90 minutes of contact, obtaining a maximum amount extracted of 301.90 mg/L and

a recovery factor of 0.8171. For de optimal recovery of vanadium the operational conditions were: fluorhydric acid 20%, original sample and 30 minutes of contact, obtaining a maximum amount extracted of 2696.157 mg/L. and a recovery factor of 0.8758. As longer were the contact times highest was the metal recuperation. The best extractions were given by the -90+160 mesh particle size. The solid phase was the dominant.

Key words: Acid leaching, fly ash, vanadium and nickel recovery.

Introducción

La generación de electricidad a partir de la utilización de carburantes derivados del petróleo trae consigo la producción de un residuo solido conocido como Oil Fly Ash o cenizas volantes con altos contenidos de Vanadio, Níquel, entre otros (1, 2)

Entre los procesos de investigación para la separación de los metales V y Ni del Oil Fly Ash se señala a la lixiviación acida bajo diferentes condiciones operacionales y modos de contacto solución lixiviante- cenizas volantes (3, 4, 5, 6, 7).

El objetivo de este trabajo de investigación es evaluar la recuperación de los metales mayoritarios en el oil fly ash, Vanadio y Níquel, por lixiviación acida en ensayos por carga bajo las siguientes variables: tiempo de contacto, granulometría de las cenizas, agente lixiviante y concentración del mismo.

Metodología Experimental

Las muestras de oil fly ash fueron suministradas por la planta termoeléctrica Ramón Laguna, ubicada en el Municipio Maracaibo del Estado Zulia, con una capacidad de generación de 450 kw/h de electricidad y utiliza en sus calderas, fuel oil residual o fuel oil número 6, también referido como aceite combustible o bunker C; la tasa de producción de cenizas volantes para las condiciones operacionales de la referida planta es de aproximadamente 50 toneladas al mes, que se remiten periódicamente a un relleno sanitario.

Se procesaron las muestras para la distribución granulometría de las cenizas por intermedio de un electro-vibrador. A tal fin se seleccionaron tres fracciones mayoritarias para los ensayos de lixiviación, la fracción pulverizada ubicada entre los tamices -90+ 160, la fricción granular ubicada entre los tamices -40 +90 y la muestra original (la cual corresponde a la muestra sin previo proceso de tamizado).

Los ensayos de lixiviación se realizaron por carga y mediante agitación constante y temperatura ambiente de 23°C. Se utilizaron como agentes lixiviantes ácidos inorgánicos halogenados de gran utilización en la acidificación matricial de la industria petrolera, ácido clorhídrico (HCL) y ácido fluorhídrico (HF). Para cada fracción de tamaño de las cenizas volantes, el ensayo de lixiviación se realizó con cada solución lixiviante bajo tres concentraciones de ácido (10, 15 y 20% v/v). Las concentraciones de metales en solución de los ensayos cinéticos de lixiviación fueron medidas para tiempos de contacto de 0, 15, 30, 60 y 90 minutos, en cada caso. De manera esquemática, los ensayos de lixiviación ácida se ejecutaron así:

- Pesar 10 gr. de muestra en una balanza digital, marca OHAUS modelo Adventurer.
- Agregar 100 ml. de la solución lixiviante, empleando cilindros graduados, marca PIREX de 100 ml. de capacidad.
- Mezclar la muestra de ceniza con el ácido en matraces de 250 ml., marca BOECO y KIMAX.
- Colocar los matraces en equipos agitadores con medio de calentamiento, marca CIMAREC, durante 15, 30, 60 o 90 min. según corresponda.
- Filtrar por gravedad cada muestra, utilizando un papel de filtro cualitativo marca Doble Rings de 12.5 mm. de diámetro.

- Se guardaron las muestras lixiviadas y filtradas en envases con capacidad de 60 ml. de PEBD, para su posterior análisis mediante absorción atómica con llama.

Las determinaciones de la concentración del metal en solución se realizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica con llama, en un instrumento marca Perkin Elmer, modelo 3030B. Los análisis se realizaron, para cada una de las muestras, siguiendo la metodología descrita en SMWW(8) según N° 3500 – Ni para el Níquel y N° 3500 – V-B para el Vanadio.

El contenido de Vanadio y Níquel en las muestras de oil fly ash se determinó mediante análisis por absorción atómica con llama previa oxidación de la materia orgánica utilizando como reactivos ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido perclórico ($HClO_4$).

Resultados y Discusión

Los ensayos cinéticos de lixiviación ácida se realizaron para las muestras de oil fly ash, muestra original, fracción pulverizada (-90+160) y la fracción granular (-40+90), para los agentes lixiviantes ácidos clorhídrico (HCL) y ácido fluorhídrico (HF) a las concentraciones de 10, 15 y 20% (v/v). Los resultados son expresados en términos de la concentración del metal en la fase líquida (mg/ l) versus el tiempo de contacto como función del agente lixiviante y de la granulometría del oil fly ash. De manera complementaria, se obtienen las concentraciones instantáneas del metal en las cenizas volantes como función de las variables operacionales, por balance de materiales entre las fases líquida y sólida del sistema de lixiviación.

Para ilustrar la cinética de lixiviación ácida sobre el oil fly ash, se presenta en las figuras 1-6 para la fracción pulverizada del oil fly ash en términos del Níquel y en las figuras 7-12 en términos del Vanadio. Del análisis de las referidas figuras, se observa que la concentración del metal en el agente lixiviante se incrementa a medida que transcurre el tiempo de contacto hasta alcanzar valores estacionarios de equilibrio bajo las diferentes condiciones de lixiviación. Tal comportamiento coincide con la representación difusional de la cinética de lixiviación para el oil fly ash propuesta por Rosas (6) y Hernández (9):

$$\frac{dC^o}{dt} = K_L a (C^* - C^o) \quad (1)$$

Para la fase lixiviante con $K_L a$ como coeficiente de transferencia de mas, C^o la concentración del metal a cualquier tiempo de contacto y C^* en valor estacionario o de equilibrio.

$$\frac{dq^o}{dt} = K_S a (q^o - q^*) \quad (2)$$

Para la fase sólida con $K_S a$ como coeficiente de transferencia de masa, q^o la concentración del metal en el oil fly ash a cualquier tiempo de contacto y q^* el valor estacionario o de equilibrio.

Del análisis de las variables operacionales, se destaca:

I. Efecto de la granulometría

Comparando las cantidades de vanadio y níquel extraídas para cada granulometría, se observa que la mayor cantidad de vanadio y de níquel recuperada de las cenizas, se obtuvo en los ensayos de lixiviación utilizando la granulometría de -90+160 mesh; la máxima concentración de vanadio se obtuvo en el lixiviado de esta granulometría con 3717.60 ppm y lo mismo ocurrió para el caso de níquel, con 301.90 ppm. La segunda mejor extracción se obtuvo con el tamaño de muestra original y por último en el tamaño -40+90 mesh. Esto se debe a que la operación de lixiviación se ve favorecida por el aumento de la superficie por unidad de volumen de sólido y por la disminución de las distancias radiales que se deben atravesar al interior de los sólidos. Sin embargo, se observa mejor extracción con la muestra original que

con la muestra de -40+90 mesh, esto se produce por la presencia en la muestra original de partículas tanto pulverizadas como con mayor tamaño de grano.

II. Efecto de la concentración del agente lixiviante

Las concentraciones de HCl utilizadas, tanto para níquel como para vanadio, fueron 10%, 15% y 20%. En los ensayos con HCl, se observa que para la extracción de los 2 metales, existe una relación entre el tiempo de contacto, la granulometría y el efecto que causa la concentración del ácido; para la recuperación de Ni, partiendo de la granulometría original se observan las mejores extracciones a los mayores tiempos, donde la mayor extracción correspondiente a 151.83 mg/L ocurrió a 15% y 90 min, la segunda mejor extracción, de 148.93 mg/L se observa con 20% de concentración y 90 min, seguida por 143.29 mg/L con 10% de concentración y 60 min de contacto. En el caso de V, se observan las mejores extracciones a los 90 min de contacto, donde la mayor extracción es de 2162.57 mg/L con 20% de concentración, luego 2118.04 mg/L con 15% y por último 2033.92 mg/L con 10%; para Ni las mejores extracciones con granulometría -40+90 mesh, sucedieron a los 90 min de contacto, obteniendo 135.10 mg/L con 20% de concentración, 141.59 mg/L con 10% y 118.89 mg/L con 15%. En el caso de V, se observan las mejores extracciones a los 90 min de contacto, donde la mayor concentración del ácido extrajo 1939.90 mg/L, luego 1943.20 mg/L con 10% de concentración y por último 1669.40 mg/L con 15%; y en el caso de la granulometría -90+160 mesh, en el lixiviado de Ni, el tiempo más efectivo fue de 60 min obteniendo 259.25 mg/L con 20% de concentración y 231.60 mg/L con 10%, esto se observa en las tablas 7 y 13 Para Vanadio, el tiempo de contacto más efectivo fue a los 30 min, donde la mayor extracción fue de 3101.97 mg/L con 15% de ácido, seguida por 2963.42 mg/L con 20% y 2902.86 mg/L con 10%. Utilizando HF, también existe una relación entre el tiempo de contacto, la granulometría y el efecto que causa la concentración del ácido. Para Ni, la mejor extracción con granulometría original, se observa a los 30 min de contacto, siendo 176.31 mg/L con 20% de ácido, seguida por 160.53 mg/L con 10% de HF y 90 min de contacto. En el caso de V, la mayor extracción se encuentra a los 90 min de contacto, 2696.16 mg/L con 20% de concentración y a los 30 min de contacto 2138.65 mg/L con 15%; en la granulometría -40+90 mesh, se observa en Ni la mejor extracción a los 90 min de contacto, siendo 167.95 mg/L con 15% de concentración, luego 143.21 mg/L con 10% y 119.23 mg/L con 20%. Para V, las mejores extracciones se dan a los 90 min de contacto, obteniendo los siguientes valores, 1958.04 mg/L con 10%, 1769.19 mg/L con 20% de HF y 1420.95 mg/L con 15% de concentración; en la granulometría -90+160 mesh, las mejores extracciones de Ni se dieron a los 90 min de contacto, teniendo 301.90 mg/L con 10% de ácido y 282.46 mg/L con 20%. En el caso de V, las mejores extracciones se encuentran a los 90 min de contacto, teniendo 3717.60 mg/L con 10% de concentración, 3093.69 mg/L con 20% y 2900.57 mg/L con 15%.

III. Comportamiento de la cinética de lixiviación

Los datos experimentales obtenidos nos permiten calcular la cinética, tanto de la fase líquida como de la sólida, nos permiten determinar cuál de las fases es la predominante, ya que la constante de menor valor indica mayor resistencia en esa fase y por tanto, esa es la fase que rige el proceso; también, se encuentran valores identificados como q^* , que representan la concentración de equilibrio de cada metal en la fase sólida y otros identificados como C^* , que representan la concentración de equilibrio en la fase líquida. Se puede decir que para todos los ensayos realizados para la recuperación de vanadio, se obtuvo que la fase dominante es la fase sólida, las constantes correspondientes a las fases sólidas se encuentran en un rango comprendido entre $K_{sa}=7.246 \times 10^{-4}$ con valores de $q^*=8.647$ y $C^*=3080.776$ donde se logra extraer 70.71% de V con HCl 15% (Tabla 28) y $K_{sa}=3.898 \times 10^{-2}$ con un $q^*=7.906$ y $C^*=1889.769$, donde se logra extraer 71.01% del metal con HF al 10%. En el caso de níquel, la mayoría de las muestras arrojaron que la fase dominante también era la sólida, en un rango comprendido entre $K_{sa}=5.298 \times 10^{-3}$ con $q^*=3.589 \times 10^{-1}$ y $C^*=165.512$, donde se logra extraer 72.26% del metal con HF 20% y $K_{sa}=3.846 \times 10^{-2}$

con $q^*=7.774 \times 10^{-1}$ y $C^*=147.328$, donde se extrae 61.04% del metal con HCl 20%, exceptuando algunos casos para la recuperación de níquel con ácido clorhídrico.

IV. Comportamiento del Factor de Enriquecimiento

Por los datos obtenidos en las tablas anteriores, se pudo observar lo siguiente: en el caso de níquel lixiviado con HCl, las mejores extracciones ocurrieron con la granulometría -90+160 mesh, demostrando que a medida que aumenta la concentración del ácido, aumenta también la concentración del metal en la solución, con un porcentaje de enriquecimiento hasta de $E_v=0.7016$. En los ensayos realizados con HF también se dan las mejores extracciones en la menor granulometría, obteniendo un $E_v=0.7053$ al 15% de concentración y un $E_v=0.7616$ a 20%, aunque la mayor extracción se observa a la menor concentración del ácido con un $E_v=0.8171$ al 10% de concentración de ácido. En el caso de vanadio con HCl, las mejores extracciones ocurrieron con la granulometría -40+90 mesh, obteniendo un $E_v=0.7064$ al 10% y un $E_v=0.7035$ al 20% de HF, exceptuando el mejor valor obtenido el cual se encontró con la granulometría de -90+160 mesh con 15% de ácido y un $E_v=0.7071$. En los ensayos realizados con HF, se obtuvo la mayor recuperación a la concentración de 20% con un $E_v=0.8758$, en este caso, se puede afirmar que esta muestra de granulometría original contiene una gran cantidad de partículas pulverizadas, y por esto se reporta la mayor recuperación.

Figura 1. Cinética de lixiviación del níquel con HCl 10%

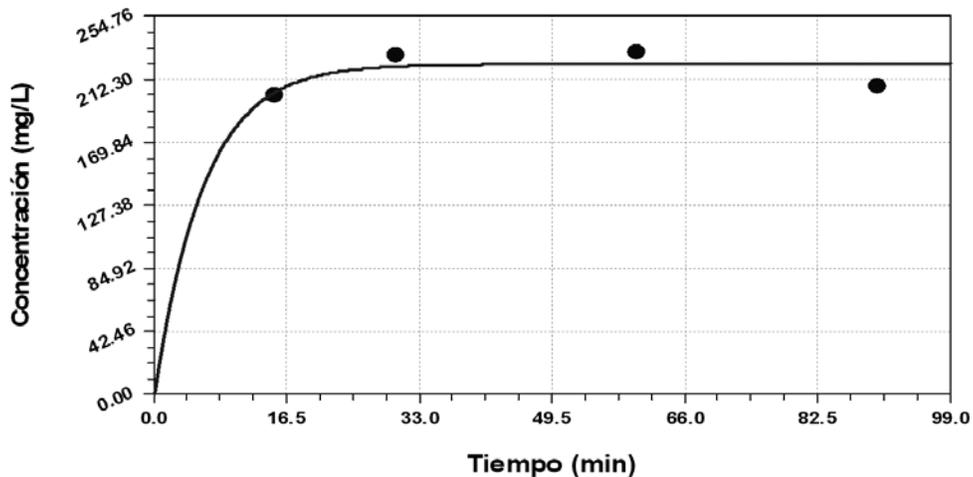


Figura 2. Cinética de lixiviación del níquel con HCl 15%

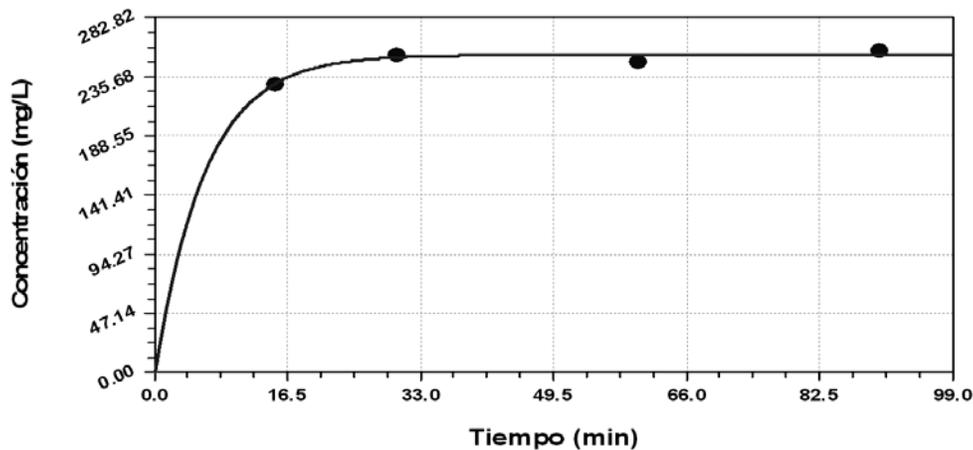


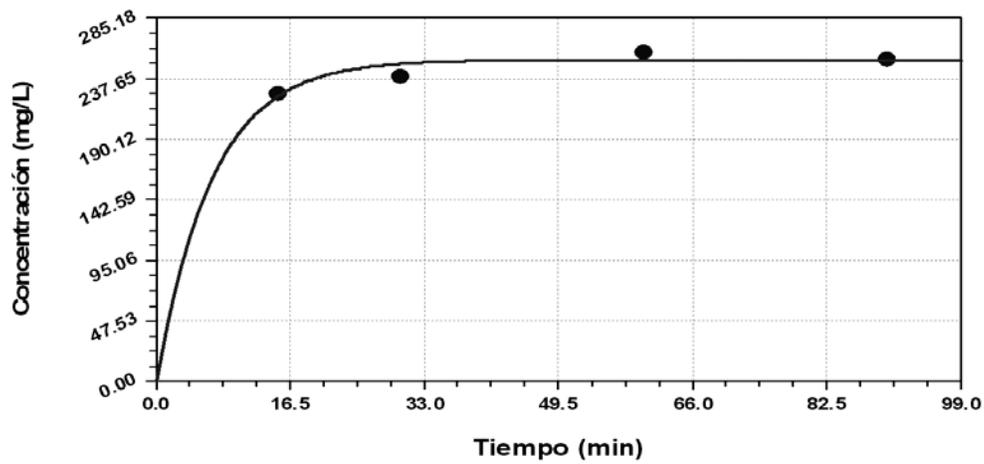
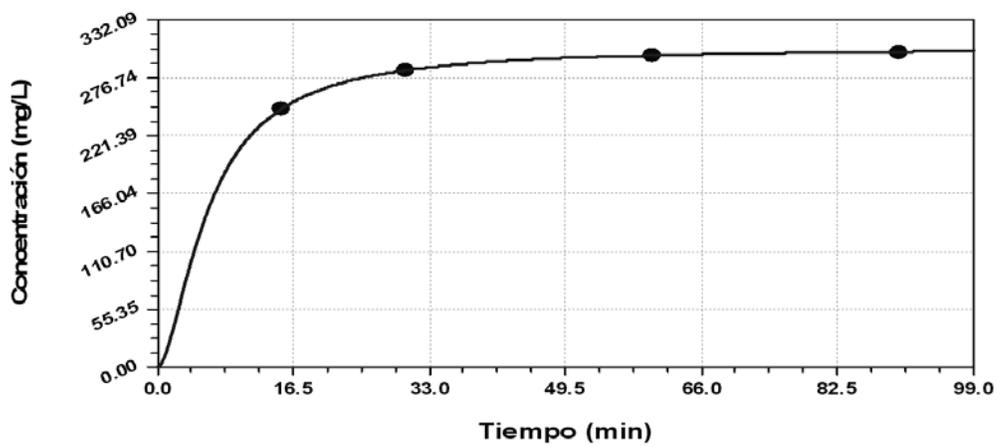
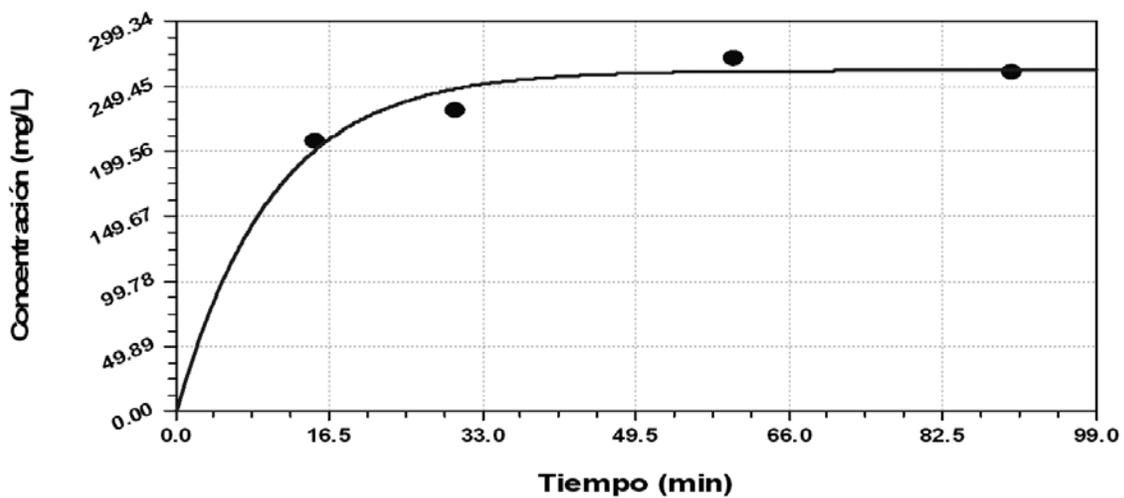
Figura 3. Cinética de lixiviación del níquel HCl 20%**Figura 4. Cinética de lixiviación del níquel con HF 10%****Figura 5. Cinética de lixiviación del níquel con HF 15%**

Figura 6. Cinética de lixiviación del níquel con HF 20%

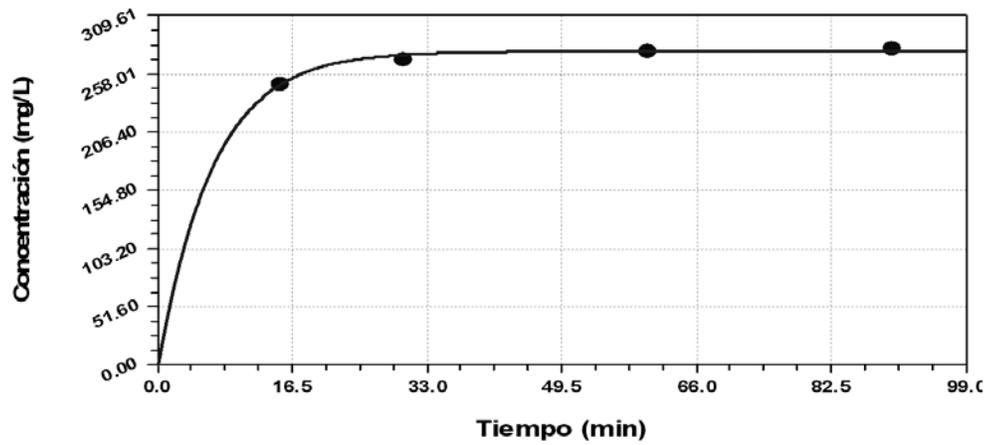


Figura 7. Cinética de lixiviación del vanadio con HCl 10%

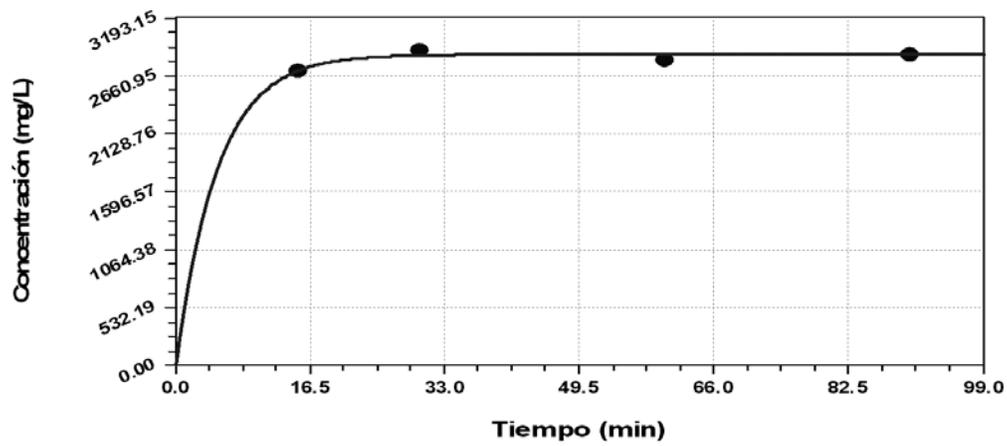


Figura 8. Cinética de lixiviación del vanadio con HCl 15%

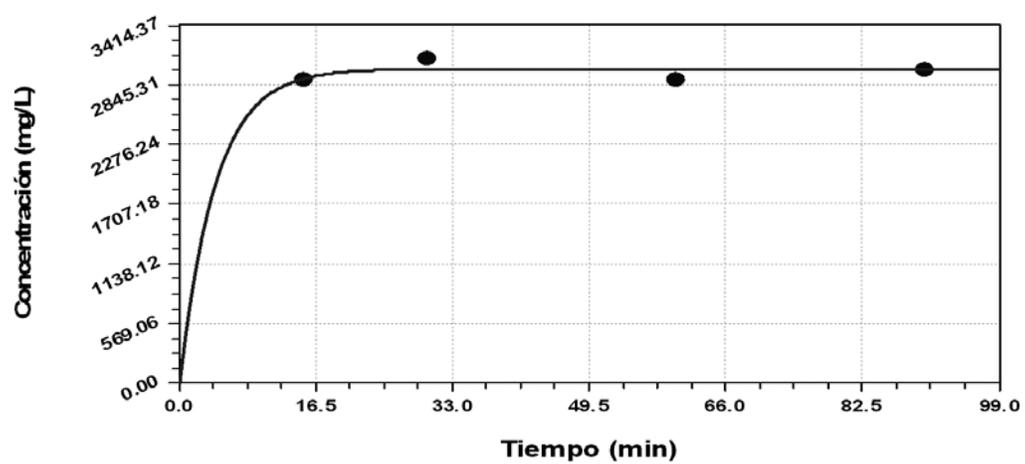


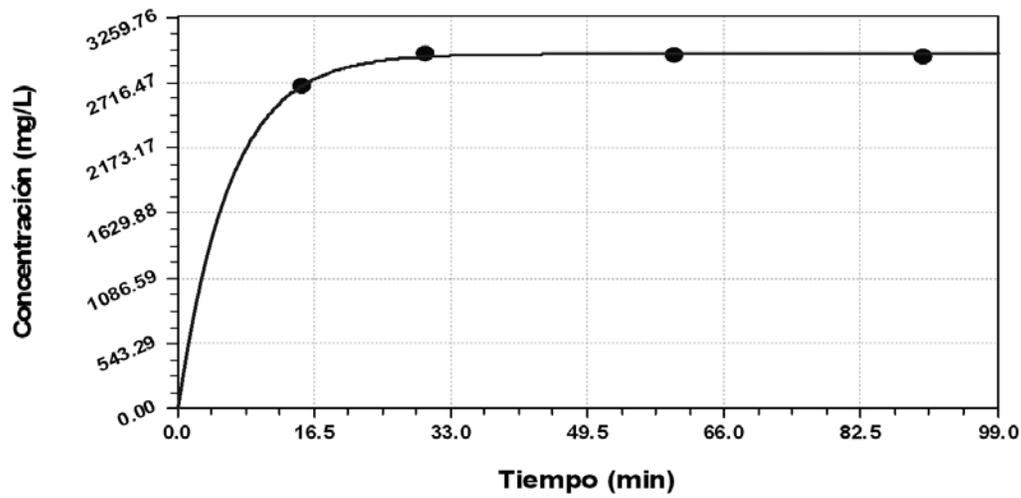
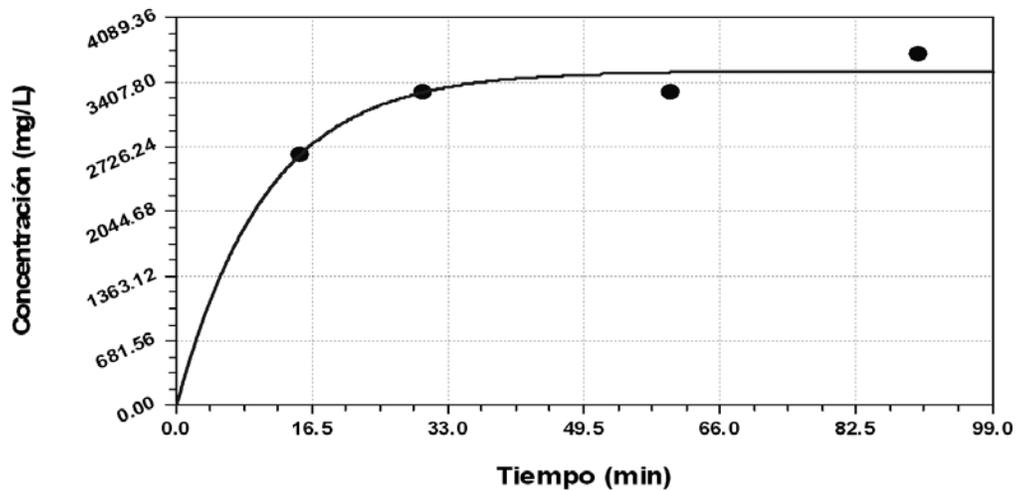
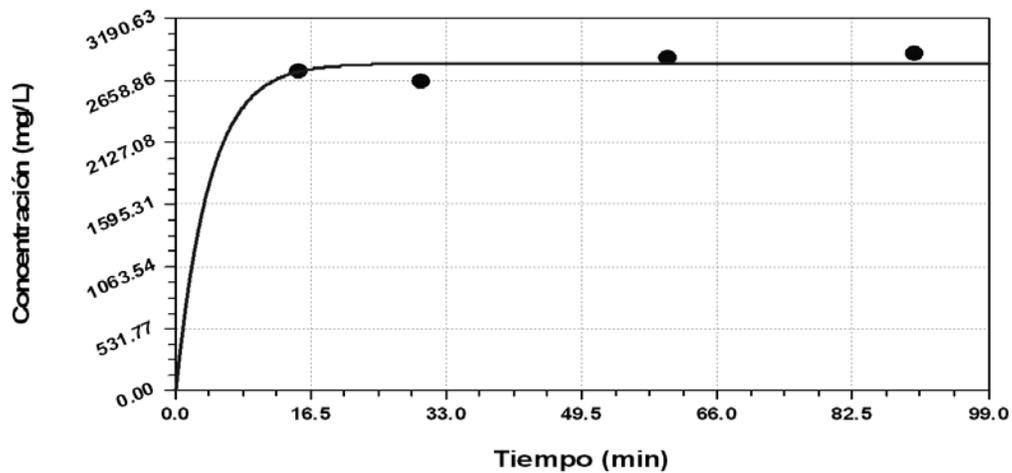
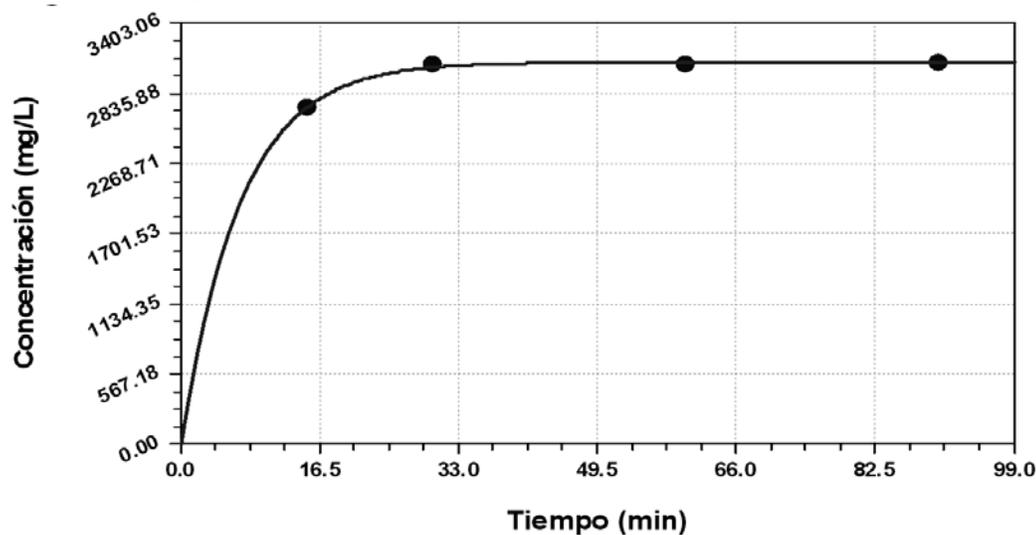
Figura 9. Cinética de lixiviación del vanadio con HCl 20%**Figura 10. Cinética de lixiviación del vanadio con HF 10%****Figura 11. Cinética de lixiviación del vanadio con HF 15%**

Figura 12. Cinética de lixiviación del vanadio con HF 20%



Conclusiones

Del análisis de los resultados se derivan las siguientes conclusiones:

Los resultados obtenidos permiten concluir que para la óptima recuperación de níquel, las condiciones operacionales para la lixiviación ácida por carga fueron las siguientes:

Ácido fluorhídrico al 10% p/p, tamaño de partícula -90+160 mesh y 90 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 301,9036 mg/L. y un factor de recuperación de 0,8171.

Ácido clorhídrico al 20% p/p, tamaño de partícula -90+160 mesh y 60 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 259,2464 mg/L. y un factor de recuperación de 0,7016.

Los resultados obtenidos permiten concluir que para la óptima recuperación de vanadio, las condiciones operacionales para la lixiviación ácida por carga fueron las siguientes:

Ácido fluorhídrico al 20% p/p, tamaño de partícula original y 30 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 2696,157 mg/L. y el mayor factor de recuperación, de 0,8758.

Ácido clorhídrico al 15% p/p, tamaño de partícula -90+160 mesh y 30 minutos de contacto, obteniéndose una cantidad máxima extraída de 3103,9743 mg/L. y un factor de recuperación de 0,7071.

El mejor agente lixivante para la recuperación de vanadio y níquel, resultó ser el ácido fluorhídrico.

La granulometría de las cenizas volantes influye notablemente en la recuperación de vanadio y níquel, en general se obtuvo mayor extracción en la granulometría -90+160 mesh, aunque la mejor recuperación de vanadio con HF se dio a la granulometría original, esto se debe al carácter fuerte del ácido y a la presencia de partículas de diferentes tamaño de grano en la muestra original.

En cuanto a la concentración de la solución lixivante, en la recuperación de níquel mediante HCl, a mayor concentración de ácido mayor recuperación del metal; sin embargo al recuperar níquel con HF la solución de menor concentración del mismo fue más efectiva. En el caso de la recuperación de vanadio utilizando HCl, la mayor extracción se da con la concentración del ácido a 15%; no obstante al recuperar vanadio con HF la solución de mayor concentración permitió la mejor extracción.

Referencias bibliográficas

1. Piña L., Dorante E., García C., Gonzalez J. y Martinez K., Efecto de los variantes operacionales en la lixiviación ácida de metales pesados presentes en el oil fly ash, *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 27, No. 1, 33-40, Abril 2004.
2. González J., García C., Rincón C., Villalobos E. y Martinez K., Concentración de vanadio y níquel en cenizas volantes por combustión controlada, *Revista Interciencia*, Vol. 29, No. 9, 504-509, Septiembre 2004.
3. Shanshool J., Mousa K. and Obaid R., Kinetic study on Vanadium recovery from oil fired power stations, Nahrain University, College of Engineering Journal, *NUCEJ*, Vol. 12, No. 2, 151-160, 2009.
4. Mousa K., Al- saady F. and Mahmood M., Nickel recovery from residue of heavy oil using nitric acid, *Journal of Petroleum Reserch and Studies*, Vol. 3, 87-96, 2011.
5. Mousa K., Ali I. and Hadi H., Extraction of nickel from fly ash of heavy oil using ammonium hydroxide, *Al- Qadisiya Journal for Engineering Sciences*, Vol. 5, No. 1, 38-43, 2012.
6. Rojas M., Martínez K., González J., Rincón C., Alaña J. y García C., Análisis difusional de la lixiviación ácida de cenizas volantes, *Revista Venezolana de Tecnología y Sociedad*, Vol. 2, No. 1, 11-28, 2009.
7. Akita S., Maeda T., and Takeuchi H., Recovery of Vanadium and Nickel in fly ash from heavy oil, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. No. 65, 310.-345, 1995.
8. SMWW, Standard methods for the examination of water and wastewater, Edited by Clesceri L.S., Greenburg A.E and Eaton A.D., 20th Edition American Public Health Association Washington DC; USA., pp. 103-105, 1998.
9. Hernández J. Modelo de Transferencia de Masa para la lixiviación diferenciada del oil fly ash, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela (2013).