

Lixiviación diferenciada de metales mayoritarios de cenizas volantes

Juan Hernandez¹, José Gonzalez¹, Gabriela Carruyo¹ y Cezar García².

¹Laboratorio de Carbón. Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.

² Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo. Estado Zulia. Venezuela.

E-mail: juancho13_20@hotmail.com

Recibido: 24-02-2015 Aceptado: 12-05-2015

Resumen

El objetivo de esta investigación es evaluar la remoción de los metales mayoritarios de las cenizas volantes por lixiviación en procesos diferenciados por carga. El proceso de lixiviación de vanadio y níquel se lleva a cabo de forma diferenciada en ensayos por carga a las distintas condiciones de operación, cinco tamaños de partícula (+0.642, -0.642+0.5, -0.5+0.355, -0.355+0.3 y -0.3+0.125 mm), cinco tiempos de contacto (120, 150, 210, 240 y 300 min) y tres agentes lixiviantes (Agua, NaOH (2M) y HCl (2M)) a temperatura ambiente. Por medio de la data experimental obtenida se determina la cinética y el equilibrio del sistema, modelos matemáticos como el Modelo de Doble Resistencia y el Modelo de Fick, permiten determinar los mecanismos de transferencia de masa y la fase dominante. Con ayuda del programa Matlab se correlaciona el proceso de transferencia de masa en términos de coeficientes de transferencia y difusividades como función de las variables operacionales. Se determina una cinética del tipo exponencial característica de procesos con captación de soluto, los agentes lixiviantes utilizados son más afines a la extracción del vanadio, teniendo mejores rendimientos para las granulometrías de menor tamaño de partícula para ambos metales, el mejor agente lixiviante para níquel en este caso es el HCl y para vanadio el NaOH.

Palabras clave: Cenizas volantes, lixiviación diferenciada, remoción, agente lixiviante.

Differentiated leaching of fly ash majoritarian metals

Abstract

The main object of this investigation is to evaluate the removal of the majoritarian metals of flying ash by lixiviation in load differentiated processes. The vanadium and nickel leaching process are carried away in differentiated forms by trials per charge at different operating conditions, five particle sizes (+0.642, -0.642+0.5, -0.5+0.355, -0.355+0.3 and -0.3+0.125 mm), five contact times (120, 150, 210, 240 and 300 min) and three leaching agents (Water, NaOH (2M) and HCl (2M)) at room temperature. Using the gathered experimental data be able to determine the system's kinetics and balance. Mathematical models like the Dual Resistance Model and Fick's Model, allows to determine the Mass Transfer mechanisms and the dominant phase. With MatLab program's help to correlate the Mass Transfer process in terms of coefficients of transfer and diffusivity as a function of operational variables. A characteristic exponential kinetics of solute catchment is determined, the leaching agents used are more related to vanadium's extraction, achieving a better performance for both metals smaller size particles, in this case the better leaching agent for the nickel is the hydrochloric acid and for the vanadium is the sodium hydroxide.

Keywords: Fly ash, basic leaching, removal, leaching agent.

Introducción

La creciente necesidad de energía eléctrica ha fomentado el desarrollo tecnológico para poder satisfacerla, muchas veces sin darle importancia al impacto negativo que se produce sobre los distintos ecosistemas terrestres, incluyendo la salud de los seres humanos. Desde hace algunos años se viene incrementando la importancia de la protección ambiental a través de estudios que evitan o buscan remediar los impactos negativos producidos por las plantas generadoras de electricidad (Machado y col., 2010).

Una fuente importante de energía eléctrica para la ciudad de Maracaibo, Venezuela, es la planta termoeléctrica Ramón Laguna, la cual produce energía eléctrica a razón de 450 MW/h. En su proceso se consume como combustible el fueloil residual, más conocido como Bunker C, a razón de 60×10^6 l/mes, con una generación de cenizas o cenizas volantes de 200 m³ al año por caldera. El fueloil residual N° 6 satisface las exigencias de la norma Covenin N° 787 pero presenta valores extremos de 2,7-3% de azufre, 450 ppm de vanadio, 60 ppm de sodio, cenizas sulfatadas entre 0,1 y 0,25%, y viscosidad de 424 cp (González y col., 2004). Este combustible proveniente del petróleo contiene metales pesados que provocan impactos negativos a la salud de los seres vivos; tal es el caso del vanadio y el níquel, que en concentraciones elevadas provocan enfermedades respiratorias y de la piel principalmente (Machado y col., 2010).

Las cenizas volantes (fly ash) son difíciles de manejar y transportar debido a su pequeño tamaño de partícula, a su baja densidad y a la posibilidad de que pueda producirse una combustión espontánea. En Venezuela estas cenizas volantes son consideradas desecho peligroso (Gaceta, 1998), debido a su potencial de lixiviación y percolación (INZIT-CICASI, 1994).

El proceso más utilizado para la determinación de metales es la digestión húmeda con ácidos fuertes a altas temperaturas. Este proceso es muy agresivo y conlleva a cierta pérdida de la muestra, por lo tanto existe la necesidad de estudiar nuevos procesos de determinación y extracción de metales pesados que sean menos agresivos y no generen pérdidas de muestra y sean más rentables a nivel industrial (Machado y col., 2010).

Algunos metales pesados, tales como V y Ni tienen una gran importancia en el campo de la manufactura de aceros aleados, catalizadores, tintes y colorantes, medicina y en la química analítica. La recuperación de V y Ni a partir de las cenizas provenientes de la combustión del fueloil brindaría utilidad a un desecho industrial con posible rentabilidad, y disminuiría la posibilidad de contaminación que podría originar su acumulación (Ghan. 1965; Wick y col., 1987; Akita y col., 1995).

Por lo tanto las tres razones fundamentales que destacan el interés de la recuperación de metales de las cenizas volantes son primeramente, para la reducción de una fuente de polución, segundo el atractivo valor de los metales en el mercado y por último la posibilidad de reusar la ceniza dentro de los mismos procesos de producción (Jamal Stas y col., 2007).

Este trabajo tiene como objetivo investigar las condiciones óptimas para la recuperación de V y Ni mediante la lixiviación de cenizas volantes producidas en las plantas de energía eléctrica que utilizan petróleo pesado, que nos permitan obtener un mayor rendimiento y la mejor pureza del producto final. Es muy importante al momento de estudiar un proceso de separación como lo es la lixiviación, conocer bien a fondo los mecanismos de transferencia de masa, la cinética y el equilibrio del proceso, ya que esto nos ayudan a comprender su comportamiento (Jamal Stas y col., 2007).

La validación de los modelos matemáticos mediante el ajuste de los datos experimentales proporcionará una serie de ecuaciones matemáticas estrictamente necesarias para el diseño y control de las variables operacionales de estos procesos a escala industrial (Alaña y col., 2011). La investigación se realizó en el Laboratorio de Carbón de la Facultad de Ingeniería de La Universidad del Zulia, con muestras de cenizas volantes de la planta termoeléctrica Ramón Laguna, ubicada en el sector Haticos de Maracaibo. Estado Zulia.

Procedimiento Experimental

Extracción de metales de las muestras de cenizas volantes.

Para la realización de la extracción de metales de las muestras de cenizas volantes, mediante lixiviación básica, utilizando como agente lixivante NaOH a concentraciones de 2M. Se trabajó a temperatura ambiente aproximadamente de 23°C y presión atmosférica con las cinco granulometrías, muestra original, -0.642+0.5 mm, -0.5+0.355 mm, -0.355+0.3 mm y -0.3+0.125 mm. El procedimiento se ejecutó de la siguiente forma:

- Se pesó por triplicado 5 gr. de muestra de cenizas volantes a una granulometría específica, utilizando un beaker de 50ml de capacidad, en una balanza digital, marca OHAUS.
- Se midió 50 ml de solución lixivante según fue el caso de concentración a usar (2M) por triplicado, empleando cilindros graduados, marca PIREX de 50 ml. de capacidad.
- Se vertió cada muestra de ceniza y los 50ml del lixivante en Erlenmeyer diferentes cada uno de 250 ml. de capacidad, marca BOECO y KIMAX.
- Se agregó un imán a cada erlenmeyer con la mezcla y se colocaron en la plancha de agitación, marca CIMAREC, durante un periodo inicial de tiempo de 120min.
- Se filtró por gravedad cada muestra, utilizando un papel de filtro cualitativo marca Doble Rings de 12.5mm. de diámetro.
- Se almacenó las soluciones muestras filtradas en envases con capacidad de 60 ml. de PEBD y se identificaron con una etiqueta para su posterior análisis mediante espectrofotometría de absorción atómica con llama.
- Se procedió al secado de las muestras restantes en el papel de filtro utilizando una estufa a una temperatura máxima de 60°C por un periodo de tiempo no mayor a 30min.
- Luego esta muestra de ceniza libre de humedad se guardó en un recipiente hermético identificado, para repetir el ciclo con otros tiempos de contacto (30min, 60min, 30min y 60min).

El procedimiento se repitió de igual forma secuencialmente para todas las muestras con diferentes granulometrías (muestra original, -0.642+0.5 mm, -0.5+0.355 mm, -0.355+0.3 mm y -0.3+0.125 mm) a los distintos tiempos de contacto (120min, 30 min, 60min, 30min y 60min) con los diferentes agentes lixivantes.

Discusión y Resultados

1. Distribución granulométrica

Uno de los objetivos específicos de esta investigación es evaluar el efecto de las variables operacionales del sistema fluido-ceniza, entre ellos la granulometría de la muestra; es por ello que se realizó una distribución granulométrica de la muestra de cenizas volantes, llevando a cabo el tamizado mediante el uso de un electro-vibrador.

Se tamizó un total de 18734,13 g de la muestra de cenizas volantes a partir de la cual se obtuvo cinco submuestras con diferentes características granulométricas mostradas en la Tabla 7.

Tabla 1. Distribución granulométrica.

Muestra	Granulometría (mm)	Cantidad (g)	Porcentaje (%)
A	+ 0,642	9670,62	51,62
B	- 0,642 + 0,5	4101,29	21,89
C	- 0,5 + 0,355	2921,37	15,59
D	- 0,355 + 0,3	1307,98	6,98
E	- 0,3 + 0,125	732,87	3,91

En la tabla 7 se muestran las granulometrías obtenidas para cada una de las muestras, entre ellas la muestra A en la cual se encuentran los granos de mayor tamaño, estando por encima de los 0,642 mm y que representa un 51,6% de la muestra total, lo cual indica que las cenizas volantes que se generan como subproducto de la combustión del fuel oil en la planta termoeléctrica Ramón Laguna en su mayoría tienen una granulometría mayor a 0.642 mm. Por otra parte, se puede observar que a menor granulometría menor fue la cantidad registrada luego del tamizado, siendo la muestra D la de menor granulometría estando está por debajo de 0,3 mm y representando un 3,91% de la muestra total.

2. Cinética y Equilibrio

2.1. Níquel

De manera general la extracción de níquel aumenta a medida que se aumenta el tiempo de contacto, se puede ver que la mayor extracción de níquel lograda con este agente lixivante es para tamaños partículas de $-0.642+0.5$ mm, llegando a extraer 344.0821 mg/l de níquel, luego siguen en orden decreciente los tamaños de partículas $+0.642$ mm, $-0.5+0.355$ mm, $-0.3+0.125$ mm y por último $-0.355+0.3$ mm, con una extracción para estas granulometrías de 318.6617, 271.3844, 35,8492 y 33.5366 mg/l, respectivamente. La mayor cantidad de níquel extraído para la granulometría de mayor tamaño se debe a que a mayores tamaños de partículas mayor es la cantidad de níquel inicial en la ceniza volante, se observa para la granulometría de $-0.642+0.5$ mm con respecto $+0.642$ mm, que a pesar de que la muestra de granulometría de $+0.642$ mm contiene mayor cantidad de níquel, la misma está compuesta de partículas irregulares muy grandes; en cambio, para la muestra de granulometría de $-0.642+0.5$ mm los tamaños de partícula son menores y más regulares, por lo tanto a menor tamaño de partícula mayor área superficial y mayor extracción. Para la muestra de granulometría $-0.3+0.125$ mm con respecto a la de $-0.355+0.3$ mm, también se observa en este caso que la cantidad de níquel en las mismas es muy similar y por lo tanto la mayor extracción se obtiene para la de menor tamaño de partícula por ser la de mayor área superficial. Lo anteriormente dicho no se cumple de forma regular debido a las altas diferencias de cantidad de níquel que existen entre los tamaños más grandes con respecto a los más pequeños. (Piña y col., 2004; Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007)

Se puede ver en las figuras 1-2 que la cinética obtenida para la data experimental es del tipo exponencial, tanto para la fase líquida como para la fase sólida, comportamiento característico de procesos con captación de soluto (Perry Green, 2001). La cantidad de níquel extraída por la fase líquida va creciendo exponencialmente con el tiempo de contacto hasta alcanzar el equilibrio, en contraste la cantidad de níquel en la fase sólida va disminuyendo de forma exponencial hasta que se alcanza el equilibrio en esta fase. (Piña y col., 2004; Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Rosas y col., 2009)

Los porcentajes de remoción de níquel para todas las granulometrías con agua como agente lixivante son relativamente bajos llegando a ser en el mejor de los casos un 42 %, estos porcentajes de extracción indican la moderada calidad del agua como extractor del níquel esto se debe a que el óxido de níquel forma como se encuentra el níquel en la ceniza es poco soluble en la misma. Si comparamos este resultado con los valores de recuperación obtenidos por Piña y col., 2004; Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Rosas y col., 2009; Vitolo y col., 2001 son

menores ya que estos autores trabajan con medio ácido (ácido sulfúrico) para la extracción de níquel, el agua y el medio básico son selectivos para vanadio.

El equilibrio no fue alcanzado para ninguna de las fases, debido a que la metodología experimental utilizada no es un proceso continuo. Los resultados de concentración máxima de níquel extraído por el agente lixivante fueron calculados haciendo el ajuste de los valores de las derivadas de la concentración en función del tiempo con respecto al tiempo de contacto con ayuda del programa curveExpert 1.4. Se determinó mediante el programa, el tiempo en que la variación de la concentración en función del tiempo se hace despreciable y luego se calcula la concentración de níquel a este tiempo. Los datos de reportados indican de manera general que los tiempos donde la variación en la concentración de níquel en función del tiempo para la fase líquida es despreciable esta entre 280 y 300 min, mientras que para la fase sólida están en el orden de los 400 min. Es decir la fase líquida (agua) en el mejor de los casos para una granulometría de $-0.642+0.5$ mm, es capaz de extraer una concentración máxima de 344.345 mg/l a un tiempo de 286.3680 min lo que representa 17.2172 mg de níquel, en cambio la fase sólida alcanza una concentración mínima de 5.6350 mg/g a un tiempo de 420,6530 min lo que representa 18.525 mg de níquel por cada gramo de ceniza; estos valores indican que cuando la fase líquida alcanza su máxima capacidad la fase sólida es capaz de ceder 1.3078 mg de níquel. Se necesitaría otra etapa de lixiviación diferenciada de aproximadamente 120 min para remover estos 1.3078 mg.

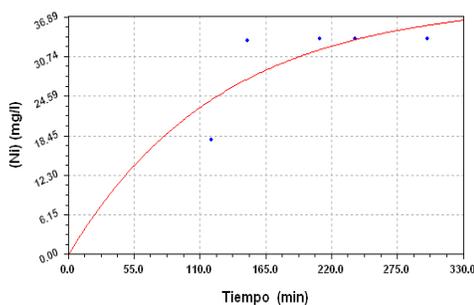


Figura 1. Cinética Fase Líquida

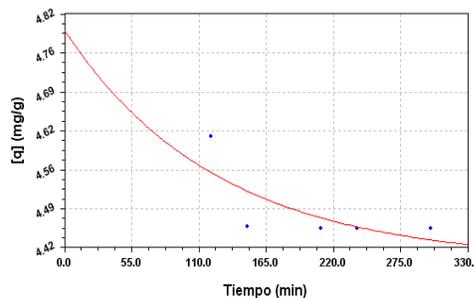


Figura 2. Cinética Fase Sólida

En este caso para solución acuosa de hidróxido sodio 2 M como agente lixivante, el mismo comportamiento que para el agua: a medida que aumenta el tiempo de contacto aumenta la cantidad de metal extraído, sin embargo los valores de níquel removidos en cada etapa son muy bajos llegando a ser solo en el mejor de los casos 7.6780 mg/l para la fase líquida y 9.2632 mg/g para la sólida. Estos valores tan solo representan el 1.5 % aproximadamente de la cantidad de níquel presente en la ceniza.

Los resultados indican que solo la fase líquida y sólida son capaces de remover y ceder 0.384 mg de níquel, sin embargo la fase líquida se tarda en alcanzar su concentración máxima de extracción un tiempo 6426.19 min mientras que la sólida se tarda 541.43 min, es decir el agente lixivante tarda en extraer la misma cantidad de níquel más de 10 veces el tiempo en que es capaz de cederlo la sólida. Con respecto a la variación de la concentración en función de la granulometría se obtiene el mismo comportamiento que para el agua, ya que los valores de las concentraciones extraídas son muy bajos y similares entre sí. (Piña y col., 2004; Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007)

Similar al comportamiento del agua, que la cinética obtenida para la data experimental es del tipo exponencial, tanto para la fase líquida como para la fase sólida, comportamiento característico de procesos con captación de soluto (Perry Green, 2001). Se obtienen valores de extracción de níquel muy bajos comparados con los valores de recuperación obtenidos por Piña y col., 2004; Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Rosas y col., 2009; Vitolo y col., 2001 son menores ya que estos autores trabajan con medio ácido para la extracción de níquel, el agua y el medio básico son selectivos para vanadio.

Con respecto al tiempo en que la variación de la concentración en función del tiempo se hace despreciable y se alcanza la mayor extracción posible de forma diferenciada, fue calculado al igual que en el caso anterior. Los valores reportados en las tablas anteriores en el mejor de los casos para tamaños de partículas de $-0.642+0.5$ mm el valor máximo de níquel que puede extraer el hidróxido de sodio es de 26.880 mg/l pero se necesitarían aproxi-

madamente 5 veces el tiempo utilizado en este trabajo (1596.87 min) para poder lograrlo, resultados que no sería factibles debido a que ya a un tiempo de 572.67 min la fase sólida alcanza su mínima concentración de níquel durante este proceso de forma diferenciada a una concentración por gramo de ceniza de 9.2369 mg/g, para las demás granulometrías el comportamiento y los valores de concentraciones son similares, pero el tiempo en que se alcanza la concentración máxima en la fase líquida puede llegar a ser 20 veces el de la fase sólida.

En cualquier caso el proceso de lixiviación con hidróxido de sodio como agente lixivante no es un proceso rentable por la baja eficiencia del mismo y los altos tiempos de operación necesarios para obtener los mejores resultados. (Piña y col., 2004; Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Rosas y col., 2009; Vitolo y col., 2001).

La lixiviación con solución acuosa de ácido clorhídrico 2 M presentan un comportamiento similar al de los casos anteriores para otros agentes lixivantes: a medida que aumenta el tiempo de contacto aumenta la extracción del metal. En este caso la lixiviación con ácido clorhídrico dio mejores resultados que para la extracción con hidróxido de sodio, pero el agua sigue siendo más efectiva que el medio ácido y básico respectivamente. La mayor extracción de níquel con ácido clorhídrico fue de 163.2647 mg/l y se logró para una granulometría de +0.642 mm, luego le siguieron en orden de mayor extracción las granulometrías de mayor tamaño hasta las de menor tamaño de partícula, existiendo una desviación de este comportamiento para la granulometría -0.355+0.3 mm donde el valor fue superior al de la granulometría -0.5+0.355 mm, siendo sus valores de extracción 59.522 mg/l y 34.0925 mg/l respectivamente. Estos valores de extracción mayores para las granulometrías de mayor tamaño a pesar de tener menor área superficial se debe a lo anteriormente mencionado de que en estas granulometrías los valores de níquel son superiores al de las granulometrías de menor tamaño de partícula. El porcentaje de extracción de níquel con ácido clorhídrico en el mejor de los casos solo fue de un 13 %, valor que indica la mala eficiencia del ácido clorhídrico para la lixiviación de níquel. Comparando estos resultados con los obtenidos por otros autores donde la recuperación del níquel es mejor para el medio ácido, sin embargo no es tan bueno como el ácido sulfúrico. (Piña y col., 2004; Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Rosas y col., 2009; Vitolo y col., 2001).

Estos porcentajes tan bajos para la extracción de níquel para cada uno de los agentes lixivantes anteriormente estudiados se deben a la baja solubilidad del óxido de níquel en cada uno de ellos. El óxido de níquel es parcialmente soluble en medio neutro por esta razón los mejores rendimientos para la extracción con agua. (Piña y col., 2004; Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Rosas y col., 2009; Vitolo y col., 2001). El comportamiento cinético mostrado en las figuras 22-31 es similar al de los dos lixivantes anteriores.

Con respecto al equilibrio ambas fases tienen el mismo comportamiento alcanzando el equilibrio a tiempos similares. Para las granulometrías de mayor tamaño donde la cantidad de metal es superior, por ejemplo para la granulometría +0.642 mm los datos de equilibrio nos indican que si aumentamos el tiempo de contacto 10 veces el utilizado en esta investigación se puede aumentar el porcentaje de extracción hasta valores de un 77 % aproximadamente, para este caso la fase líquida podría extraer 51.984 mg de metal y la fase sólida podría ceder 44.542 mg de níquel. Aumento del tiempo de contacto a valores tan altos implica también mayor cantidad del ácido para la renovación del lixivante, lo que representa altos costos de operación. Para las granulometrías de menor tamaño el equilibrio nos indica que el porcentaje de extracción no sobrepasaría el 13 % anteriormente mencionado.

2.2. Vanadio

Si comparamos los valores para la extracción de vanadio con agua con los reportados por Piña y col., 2004; Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Rosas y col., 2009; Vitolo y col., 2001, los resultados en la mayoría de los casos son mejores en esta investigación esto se debe a que el proceso de forma diferenciada es mucho más eficiente ya que no permite el agotamiento de la fase líquida. Para el agua como agente lixivante se observa que a medida que aumenta el tiempo de contacto la extracción de vanadio es mayor logrando extraer en el mejor de los casos hasta un 99.83 % del vanadio presente en la ceniza.

La mayor extracción de vanadio se dio para la granulometría -0.642+0.5 mm con una extracción por la fase líquida de 30923.3082 mg/l luego le siguen de mayor a menor las granulometrías de +0.642 mm, -0.5+0.355 mm, -0.355+0.3 mm y -0.3+0.125 mm con una extracción de 21608.8742 mg/l, 14548.2324 mg/l, 8532.2668 mg/l y 8877.0418 mg/l respectivamente. La extracción de metal se favorece a los tamaños de partículas menores debido a que a menor tamaño de partícula mayor área superficial y por lo tanto mayor extracción, este comportamiento lo podemos observar si comparamos la extracción de las granulometrías -0.642+0.5 mm con +0.642 mm, es mayor

la extracción para la primera debido a que la granulometría $+0.642$ mm son tamaños de partículas muy grandes e irregulares en cambio para la granulometría de $-0.642+0.5$ mm ya estos tamaños de partículas son de menor tamaño más regulares y por lo tanto tienen mayor área superficial y mayor extracción, también podemos observar este comportamiento si comparamos las granulometrías de $-0.355+0.3$ mm con $-0.3+0.125$ mm en este caso también la de mayor extracción es la granulometría de menor tamaño de partícula. No se puede comparar las granulometrías de mayor tamaño de partícula con las de menor ya que en las más grandes la cantidad de este metal existente en ellas es muy superior por lo tanto es mayor la cantidad de metal extraído. (Piña y col., 2004; Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Rosas y col., 2009; Vitolo y col., 2001; Vitolo y col., 2000).

Es importante resaltar que para estas cenizas la cantidad de vanadio es superior a las obtenidas por autores anteriores llegando a ser hasta 10 veces la cantidad esto se debe a que las mismas son el residuo producto de la combustión de Bunker C última fracción en la refinación del petróleo, por lo tanto la composición del petróleo dependen de las características geoquímicas del mismo, como lo son materia orgánica (Tipo de Kerogeno que le dio origen), y las condiciones físicas y químicas que le dieron origen.

Con respecto al equilibrio al igual que para agua no se alcanza para ninguna de las fases por no ser un proceso continuo, podemos ver en los resultados reportados en las tablas siguientes que la fase líquida es capaz de extraer de forma diferenciada más del 98 % del vanadio presente en la ceniza, y que la fase sólida es capaz de cederlo, valores que son posibles de alcanzar con la adición de solo una etapa de lixiviación diferenciada durante un tiempo de 120 min. Los valores de concentración máxima obtenidos también reportan la selectividad del agua hacia la extracción del vanadio. De acuerdo a los valores de extracción máxima obtenidos por la extrapolación de la cinética experimental la fase líquida de forma diferenciada sería capaz de extraer más de la cantidad de vanadio presente en la ceniza por ejemplo para una granulometría de $-0.642+0.5$ mm el valor de la concentración máxima de vanadio que puede ser extraído por la fase líquida es $C^*=346134.0$ mg/l siendo la cantidad de metal en la ceniza 31573.8 mg/l, a un tiempo de $t=6287.72$ min, tiempo en el cual la variación de la concentración en función del tiempo se hace despreciable.

Si comparamos los valores de extracción de vanadio con solución acuosa de hidróxido sodio 2 M con respecto de los valores de extracción de níquel con el mismo agente lixivante podemos decir que el hidróxido de sodio tiene alta selectividad hacia el vanadio estos resultados son similares a los resultados obtenidos por otros autores que proponen la extracción de níquel en un medio básico. (Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Vitolo y col., 2001; Vitolo y col., 2000)

Para el solución acuosa de hidróxido sodio 2 M como agente extractor de vanadio los resultados podemos observar los altos rendimientos de este agente lixivante al extraer vanadio, logrando en el mejor de los casos hasta extraer un aproximado del 60 % del vanadio total en la ceniza, este resultado para las cenizas de mayor tamaño, pero para las cenizas de menor tamaño de partícula podemos extraer hasta el 99 % del vanadio presente en la misma, es decir de 460 mg de vanadio presentes en esta granulometría se logra la extracción de aproximadamente 455.93 mg del metal, esto se debe a lo anteriormente mencionado que a menor tamaño de partícula mayor es el área superficial y por lo tanto mayor extracción. (Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Vitolo y col., 2001; Vitolo y col., 2000).

Los altos valores de extracción para las granulometrías de alto tamaño se deben solo, a que a estos tamaños las cantidades de vanadio son hasta 4 veces la cantidad de las de menor tamaño. Al igual que para el agua es importante resaltar que para estas cenizas la cantidad de vanadio es superior a las obtenidas por autores anteriores llegando a ser hasta 10 veces la cantidad esto se debe a que las mismas son el residuo producto de la combustión de Bunker C última fracción en la refinación del petróleo, por lo tanto la composición del petróleo dependen de las características geoquímicas del mismo, como lo son materia orgánica (Tipo de Kerogeno que le dio origen), y las condiciones físicas y químicas que le dieron origen.

Al igual que para todos los casos anteriores la cinética obtenida para la data experimental es del tipo exponencial, tanto para la fase líquida como para la fase sólida, comportamiento característico de procesos con captación de soluto (Perry Green, 2001). Con respecto a los datos de equilibrio mostrados en las tablas anteriores el hidróxido de sodio es capaz de extraer de forma diferenciada altas cantidades de vanadio y la fase sólida es capaz de cederlo, a tiempos por debajo de los alcanzados por el agua, también se observa que la fase sólida cede mayor cantidad de vanadio al hidróxido de sodio como agente lixivante que al agua.

Resultados anteriores demuestran que a medida que aumentamos la concentración del hidróxido de sodio se obtienen mejores resultados, sin embargo estos autores llegan a trabajar hasta con soluciones de hidróxido de sodio a 8 molar, en este caso de forma diferenciada se pueden obtener excelentes resultados a una concentración de 2 molar, concentración fijada para todos los agentes lixiviantes en esta investigación. (Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Vitolo y col., 2001; Vitolo y col., 2000).

Con respecto al equilibrio podemos decir al igual que para la extracción de níquel con todos los agentes lixiviantes que este no se alcanza para ninguna de las fases por ser un proceso diferenciado donde se renueva constantemente el agente lixiviante sin permitir que ambas fases lleguen al equilibrio. En las tablas anteriores podemos observar que la solución acuosa de hidróxido de sodio es capaz de extraer de forma diferenciada altas cantidades de vanadio es decir más del 90 % del vanadio presente en la ceniza y la fase sólida es capaz de cederlo, a tiempos por debajo de los alcanzados por el agua, también se observa que la fase sólida cede mayor cantidad de vanadio al solución acuosa de hidróxido de sodio 2 M como agente lixiviante que al agua. Los valores de concentración máxima calculados al igual que en las etapas anteriores indican que la fase líquida de forma diferenciada es capaz de extraer más del níquel presente en la ceniza y los tiempos en que la variación de la concentración en función del tiempo se hacen despreciables son menores a los del agua.

Los resultados obtenidos para la lixiviación de vanadio con ácido clorhídrico, estos resultados muestran que el ácido clorhídrico es el agente lixiviante de los tres estudiados que arroja los resultados menos favorables para la extracción de vanadio. Esto se debe a que el proceso de lixiviación en medio ácido es más selectivo hacia la extracción de níquel. (Stas y col., 2006; Navarro y col., 2007; Vitolo y col., 2001; Vitolo y col., 2000).

El porcentaje de extracción logrado por este agente lixiviante es aproximadamente un 26 % en el mejor de los casos, logrando los mejores rendimientos al igual que en los casos anteriores para las granulometrías de menor tamaño de partícula, la mayor cantidad de metal extraído se logra para la granulometría de mayor tamaño de partícula por ser las que contienen mayor cantidad de metal siendo hasta cuatro veces la cantidad presente en las partículas más pequeñas, para la granulometría de +0.642 mm se logra extraer de forma diferenciada por la fase líquida, es decir renovando el agente lixiviante en cada una de las etapas, lo cual no permite que este se agote, un total de 8890.5730 mg/l o 444.5287 mg de vanadio, en el caso de las granulometrías de menor tamaño como para tamaños de partícula de -0.3+0.125 mm se logra extraer 122.8323 mg de un total de 460.32 mg.

Para este caso los tiempos en que la variación de la concentración en función del tiempo es despreciable son similares, llegando a ser en cualquiera de los casos no superiores a 308 min para ambas fases. Según estos datos la concentración máxima obtenida de la extrapolación de la cinética experimental son similares a los obtenidos a un tiempo de 300 min, lo que nos indica que no es factible otra etapa lixiviación ya que la variación en la concentración no será considerablemente superior a la obtenida durante el último tiempo trabajado.

3. Mecanismo de Doble Resistencia de Ernst

3.1. Níquel

Según los resultados obtenidos para el ajuste de la cinética experimental del proceso de lixiviación de níquel con agua a las diferentes granulometrías al modelo de doble resistencia, podemos observar que los coeficientes de transferencia de masa tanto para fase líquida ($K_L a$) como para la fase sólida ($K_S a$) son similares entre sí, sin embargo en la mayoría de los casos para cada una de las granulometrías el coeficiente en la fase sólida es menor al de la fase líquida, por lo tanto la resistencia para la fase sólida es mayor y es ella quien rige el proceso de lixiviación diferenciada de níquel con agua para todas las granulometrías. Solo para las granulometrías de menor tamaño -0.355+0.3 mm y -0.3+0.125 mm el coeficiente de la fase líquida es menor.

Los resultados de equilibrio arrojados por este modelo, mantienen el mismo comportamiento a los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales (Alaña y Col., 2004; Alafara y col., 2009; Jabber y col., 2009; Yang J., 200; Shan y col., 2005).

Para el hidróxido de sodio, el coeficiente de equilibrio de la fase líquida en todos los casos para cada granulometría es inferior por lo tanto es la fase que ofrece mayor resistencia y quien rige el proceso.

Para el ácido clorhídrico los valores del coeficiente de transferencia de masa individuales son muy similares

para ambas fases llegando a ser en algunos casos iguales, esto significa que la fase líquida en medio ácido es más a fin al proceso de extracción de níquel, aunado a esto se puede decir que ambas fases alcanzan el equilibrio a tiempos y concentraciones equivalentes.

3.2. Vanadio

Para el vanadio con agua, hidróxido de sodio y ácido clorhídrico como agentes lixiviantes, se mantiene el mismo comportamiento, el coeficiente de transferencia de masa individual para la fase sólida (K_{Sa}) es mayor que el de la fase líquida (K_{La}), por lo tanto según estos resultados la fase líquida al tener menor coeficiente es quien opone mayor resistencia y es la fase dominante del proceso.

Los resultados de concentraciones de equilibrio nos muestran valores de concentraciones de equilibrio muy altos para la fase líquida, estos resultados indican que la fase líquida utilizada por su alta afinidad con el vanadio, no llegará nunca a alcanzar el equilibrio, esto se debe a que el proceso se realiza de forma diferenciada y se renueva el agente lixiviante en cada una de las etapas es la fase sólida quien determinará el límite del proceso (Alaña y Col., 2004; Alafara y col., 2009; Jabber y col., 2009; Yang J., 200; Shan y col., 2005).

4. Difusividades

Los valores de difusividad del níquel a través de la ceniza volante siempre son menores a los del vanadio. Los valores de difusividad de níquel se encuentran en el orden de 10^{-9} , mientras que para el vanadio están en el orden de 10^{-7} , estos indican que la velocidad de transferencia de masa a través de la ceniza volante es más rápida para el proceso de lixiviación del vanadio que para el del níquel. Se puede ver en las tablas anteriormente mencionadas que para la lixiviación del níquel el proceso más rápido y efectivo es la lixiviación realizada en medio acuoso y ácido, siendo la básica un proceso poco eficiente debido a sus bajos valores de difusividad que están en el orden de 10^{-11} y 10^{-12} ; mientras que para el vanadio el proceso más rápido y efectivo es el realizado en medio básico y acuoso con difusividades en el orden de 10^{-7} .

Estos resultados de difusividades confirman lo reportado por los datos cinéticos experimentales donde se establece que para la lixiviación de níquel a partir de las cenizas volantes el proceso que arroja mejores resultados es el proceso en medio acuoso y para el vanadio es el proceso en medio básico seguido por el acuoso y el ácido (Alaña y Col., 2004; Alafara y col., 2009; Jabber y col., 2009; Yang J., 200; Shan y col., 2005).

Los valores de difusividad para el proceso de lixiviación son mayores a los encontrados en otros procesos de transferencia como el de intercambio iónico en medios complejos como el intercambio catiónico o aniónico en leche, los valores de difusividad encontrados en este trabajo dependen de la complejidad de la estructura química de la ceniza, así como del tamaño del poro y del agua libre en la fase lixivante ya que esta aumenta el hinchamiento por lo tanto aumenta el tamaño de poro y el coeficiente de difusividad (Alaña y Col., 2004; Alafara y col., 2009; Jabber y col., 2009; Yang J., 2001; Shan y col., 2005).

5. Ajustes Cinéticos de modelos matemáticos para la lixiviación de níquel y vanadio de cenizas volantes

Los valores del número de Fourier y de las fracciones de los metales se introdujeron en los programas desarrollados en Matlab de los modelos cinéticos de transferencia bajo control de la fase sólida según las expresiones de difusividad efectiva de Langmuir, Freundlich, Temkin y Gilliland. Obteniéndose así los parámetros difusionales de transferencia α y β por minimización de los errores cuadráticos totales.

5.1. Níquel

El proceso de lixiviación de níquel a partir de cenizas volantes, en función de la fase sólida mantiene un comportamiento del tipo exponencial hacia abajo solo los modelos de Gilliland y Temkin fueron capaces de ajustar los datos de concentración de níquel en las cenizas volantes. Se puede decir que los errores obtenidos de la diferencia entre la data experimental y la data calculada por el método de colocación ortogonal son bajos encontrándose

en un rango promedio entre 10-3 y 10-7. El modelo que mejor se ajusta a la data experimental para lixiviación de níquel es el modelo de Temkin con errores promedios de 10-6 (Alaña y Col., 2004; Martínez K., 2003; Alafara y col., 2009; Jabber y col., 2009; Yang J., 2001; Shan y col., 2005).

Los modelos de Langmuir y Freundlich no se ajustaron a la data experimental, por lo tanto el programa no arroja valores difusionales de transferencia α y β .

5.2. Vanadio

La lixiviación de vanadio a partir de cenizas volantes, en función de la fase sólida mantiene un comportamiento del tipo exponencial hacia abajo, solo los modelos de Gilliland y Temkin fueron capaces de ajustar los datos de concentración de níquel en las cenizas volantes. Se puede decir que los errores obtenidos de la diferencia entre la data experimental y la data calculada por el método de colocación ortogonal son bajos encontrándose en un rango entre 10-3 y 10-5. El modelo que mejor se ajusta a la data experimental para lixiviación de níquel es el modelo de Gilliland con errores promedios de 10-4 sin embargo los valores promedios de los errores entre ambos modelos son similares (Alaña y Col., 2004; Martínez K., 2003; Alafara y col., 2009; Jabber y col., 2009; Yang J., 2001; Shan y col., 2005).

Los modelos de Langmuir y Freundlich no se ajustaron a la data experimental, por lo tanto el programa no arroja valores difusionales de transferencia α y β .

Conclusiones

Del análisis de los resultados obtenidos se en este trabajo de investigación se derivan las siguientes conclusiones:

- Mas del 73 % de las cenizas volantes generadas como subproducto en la Termoeléctrica Ramón Laguna están compuestas por partículas granulares de tamaños superiores a 0.5 mm. De los 18734.13 g, 9670.62 g representan partículas superiores 0.642 mm, 4101.29 g a partículas de tamaños inferiores o iguales a 0.642 mm pero menores a 0.5 mm, 2921.37 g a tamaños de partículas inferiores e iguales a 0.5 pero mayores a 0.355 mm, 1307.98 g a partículas que están entre un rango de 0.355 mm y 0.3 mm y por ultimo 732.87 g a partículas inferiores e iguales a 0.3 mm pero superiores a 0.125 mm.

- Según los ensayos de digestión húmeda con ácidos fuertes a altas temperaturas la mayor cantidad de vanadio y níquel presente en las cenizas volantes se encuentra en las partículas superiores 0.5 mm, en función de cada una de las granulometrias los resultados fueron los siguientes:

- Para una granulometría de +0.642 mm, 67.075 mg de níquel y 1650.65 mg de vanadio.
- Para una granulometría de -0.642+0.5 mm, 46.70 mg de níquel y 1578.69 mg de vanadio.
- Para una granulometría de -0.5+0.355 mm, 33.05 mg de níquel y 728.63 mg de vanadio.
- Para una granulometría de -0.355+0.3 mm, 23.95 mg de níquel y 502.36 mg de vanadio.
- Para una granulometría de -0.3+0.125 mm, 23.25 de níquel y 460.32 mg de vanadio.

- La cinética experimental obtenida para la lixiviación diferenciada de níquel y vanadio a las diferentes condiciones de operación es del tipo exponencial. De manera general la extracción de metales por la fase líquida a las diferentes condiciones de operación aumenta a medida que aumenta el tiempo de contacto, siguiendo este mismo comportamiento.

- El proceso de lixiviación diferenciada es un proceso efectivo para recuperar metales mayoritarios de cenizas volantes, debido a que no permite el agotamiento del agente lixivante, la mayor extracción de níquel se obtuvo para el agua como agente lixivante a una granulometría de -0.642+0.5 mm, un tiempo de contacto de 300 min y fue de 17.2041 mg lo que representa el 36.84 %, sin embargo la mayor eficiencia en el proceso para la lixiviación diferenciada de níquel con agua se obtuvo para una granulometría de -0.5+0.355 mm, un tiempo de contacto de 300 min y fue de 13.5692 mg lo que representa el 41,06 % del metal presente en la misma, le siguen en el orden de

mayor a menor extracción el proceso con solución acuosa de ácido clorhídrico a 2 M donde el mayor rendimiento se obtuvo para una granulometría de +0.642 mm, un tiempo de contacto de 300 min y fue de 8.1632 mg lo que representa el 12.17 %, por último el proceso menos eficiente para la extracción de níquel es el realizado con solución acuosa de hidróxido de sodio a 2 M obteniéndose porcentajes de extracción inferiores al 1 %.

- La mayor extracción de vanadio se obtuvo para el agua como agente lixivante a una granulometría de -0.642+0.5 mm, un tiempo de contacto de 300 min y fue de 1080.4437 mg lo que representa el 97.94 %, sin embargo la mayor eficiencia en el proceso para la lixiviación diferenciada de vanadio con agua se obtuvo para una granulometría de -0.5+0.355 mm, un tiempo de contacto de 300 min y fue de 727.4116 mg lo que representa el 99.83 % del metal presente en la misma, le siguen en el orden de mayor a menor extracción el proceso con solución acuosa de hidróxido de sodio a 2 M donde el mayor extracción se obtuvo para una granulometría de +0.642 mm, un tiempo de contacto de 300 min y fue de 974.8125 mg lo que representa el 59.06 % y la mayor eficiencia fue de un 99.44 % para una granulometría de -0.355+0.3 mm, por último el proceso menos eficiente para la extracción de níquel es el realizado con solución acuosa de ácido clorhídrico a 2 M obteniéndose porcentajes de extracción inferiores al 26.93 %.

- La lixiviación diferenciada de níquel se ve favorecida con agua como agente lixivante y en medios ácidos distintos al ácido clorhídrico como por ejemplo solución acuosa de ácido sulfúrico, mientras que para la extracción de vanadio el proceso más conveniente es la lixiviación con agua y solución acuosa de hidróxido de sodio, este último agente lixivante garantiza procesos de lixiviación altamente selectivos así la extracción de vanadio.

- Los coeficientes de transferencia de masa para la fase líquida (KLa) y fase sólida obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo de Doble Resistencia de Ernst, indican que para la lixiviación diferenciada de níquel con agua y solución acuosa de ácido clorhídrico a 2 M, en la mayoría de los casos el coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida es similar al de la fase sólida llegando a ser en algunas ocasiones para ciertas granulometrías iguales entre sí, lo que indica que ambas fases ofrecen la misma resistencia, solo para el hidróxido de sodio se observa un comportamiento definido por coeficientes de transferencia de masa de la fase líquida (KLa) en el orden de 10^{-4} y 10^{-5} inferiores a los de la fase sólida (KSa) que se encuentran en el orden de 10^{-3} y es entonces la fase líquida quien rige el proceso, con respecto a la lixiviación diferenciada de níquel con agua y solución acuosa de hidróxido de sodio a 2 M, se observa un comportamiento definido por coeficientes de transferencia de masa de la fase líquida (KLa) en el orden de 10^{-4} y 10^{-5} inferiores a los de la fase sólida (KSa) que se encuentran en el orden de 10^{-2} y 10^{-3} en este caso al igual que en el anterior la fase que rige el proceso es la fase líquida, mientras que para la lixiviación de vanadio con solución acuosa de ácido clorhídrico a 2 M el comportamiento es el mismo al obtenido para lixiviación de níquel con el mismo agente lixivante.

- Los valores de difusividad del níquel a través de la ceniza volante siempre son menores a los del vanadio. Los valores de difusividad de níquel se encuentran en el orden de 10^{-9} , mientras que para el vanadio están en el orden de 10^{-7} , estos indican que la velocidad de transferencia de masa a través de la ceniza volante es más rápida para el proceso de lixiviación del vanadio que para el del níquel. Con respecto a la lixiviación diferenciada de níquel, el proceso más rápido y efectivo es la lixiviación realizada en medio ácido, siendo la básica un proceso poco eficiente debido a sus bajos valores de difusividad que están en el orden de 10^{-11} y 10^{-12} ; mientras para el vanadio el proceso más rápido y efectivo es el realizado en medio básico y acuoso con difusividades en el orden de 10^{-7} .

- Los resultados de difusividades confirman lo reportado por los datos cinética experimental donde se establece que para la lixiviación de níquel a partir de las cenizas volantes, el proceso que arroja mejores resultados es el proceso en medio acuoso y para el vanadio es el proceso en medio básico seguido por el acuoso y el ácido.

- El proceso de lixiviación diferenciada de níquel y vanadio a partir de cenizas volantes, en función de la fase sólida mantiene un comportamiento del tipo exponencial hacia abajo, solo los modelos de Gilliland y Temkin representados por las ecuaciones 19 y 20 respectivamente, fueron capaces de ajustar los datos de concentración en función del tiempo de ambos metales en las cenizas volantes, arrojando valores difusionales de transferencia α y β , que minimizan los errores cuadráticos. Se puede decir que los errores obtenidos de la diferencia entre la data experimental y la data calculada por el método de colocación ortogonal son bajos encontrándose en un rango entre 10^{-3} y 10^{-12} para ambos modelos.

• Los modelos de Langmuir y Freundlich representados por las ecuaciones 17 y 18 no se ajustaron a la data experimental, por lo tanto el programa no obtuvo valores difusionales de transferencia α y β que ajustaran la data y minimizaran los errores.

Revisión Bibliográfica

1. Alafara y col., Dissolution Kineties and Leaching of Rutile Ore in Hydrochloric Acid, Department of Chemistry, University of Llorin, Nigeria, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 8, No. 10, pp.787-801,2009.
2. Arguelles y Ortiz. (2007). Remoción de arsénico presente en las cenizas volantes producto de la combustión de fuel oil. Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.
3. Feijoo y Rosales. (2010). Evaluación de la recuperación de vanadio y níquel por lixiviación ácida de las cenizas volantes del aceite combustible, Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta.
4. Fernández y González (2003). Lixiviación Básica De Metales Pesados En Cenizas volantes por fluidización. Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.
5. Fernández y Díaz. (2003) Análisis de los factores de enriquecimiento en la lixiviación básica de cenizas volantes. Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería. La Universidad del Zulia.
6. García C. y col., “Análisis de las variables operacionales de un sistema de transferencia de masa bajo un campo eléctrico autoinducido”. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 15, No. 2, pp. 117-130,1992.
7. García C. y col., “Análisis por colocación ortogonal de los efectos de conducción axial y disipación viscosa en la transferencia de calor de fluidos no-newtonianos”. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 10, No. 1, Edición Especial, pp. 119-128,1987.
8. García C. y col., “Comparación de modelos de difusión en la cinética de adsorción de fenol en fase acuosa”. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 11, No. 2, pp. 99-110,1988.
10. García C. y col., “Efectos del volumen de la solución en la transferencia de sistemas iónicos”. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 15, No. 3, pp. 189-200,1992.
11. García C. y col., “Efectos límites de migración iónica en la cinética de intercambio iónico bajo control de la fase sólida”. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 18, No. 2, pp. 229-238,1995.
12. García C. y col., “Evaluación del efecto de migración iónica en sistemas de intercambio iónico bajo control mixto”. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 8, No. 2, pp. 37-50,1985.
13. García C. y col., “Factor R_i para la fase líquida controlante en sistemas de intercambio iónico basado en el Modelo de Capa Límite”. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 7, No. 2, pp. 33-46,1984.
14. García C. y col., “Intercambio iónico del sistema $\text{Na}^+-\text{Ag}^+-\text{Cl}^-$ en un lecho fijo de resinas Dowex 50W”. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 21, No. 1, pp. 37-46,1998.
15. García C. y col., “Modelos de difusión con control de la fase sólida para adsorción e intercambio iónico”. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 20, No. 3, pp. 245-255,1997.
16. García C. y col., “Sobre los aspectos integrales del método de colocación ortogonal en la cinética del intercambio iónico bajo control mixto”. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 9, No. 1, pp. 9-15,1986.
17. García C., “Fundamentos de Intercambio Iónico”. Facultad de Ingeniería. División de Postgrado. Universidad del Zulia. 2000-

18. García C., "Self-induced electric fields effects on bed size for moving-bed ion-exchange units", Master of science in chemical engineering, University of Washintong, 1975.
19. García T., "Análisis por colocación ortogonal de la transferencia de momentum y calor del flujo de fluidos en 2 dimensiones", Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química LUZ, Maracaibo, 1981.
20. González, José A., García, César, Machado, Analí. (2004), Concentración de vanadio y níquel en cenizas volantes por combustión controlada, Caracas, Venezuela, Septiembre, 2004, http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0378-18442004000900006&lng=es&nrm=iso. ISSN 0378-1844, Abril, 2010.
21. Jabber y col., Kinetic Study on Vanadium Recovery From Oil Fire Power Stations, Nahrain University, College of Engineering Journal (NUCEJ), Vol.12, No. 2, pp. 151-160, 2009.
22. Kahalid y col., Nickel Recovery from Residue of Heavy Oil Using Nitric Acid, Chemical Eng. Dept, Nahrain University, Journal of Petroleum Research & Studies, No. 3, 2011.
23. Martínez K., "Cinética del intercambio iónico en sistemas lácteos". Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, 2003.
24. Navarro y col. (2007). Recuperación de vanadio a partir de cenizas volantes de combustible por lixiviación, precipitación y por procesos de extracción con disolventes. *Waste Management* 27 (2007) 425-438.
25. Perry & Green, (2001). Manual del Ingeniero Químico. 7ma Edición. Editorial McGraw-Hill. Arava Madrid.
26. Piña y Dorante. (2001). Efecto de las variables operacionales en la lixiviación ácida de metales pesados presentes en las cenizas del fuel oil. Tesis de grado. Universidad del Zulia.
27. Querol y col. (1999). Síntesis de Zeolitas a partir de cenizas volantes a escala planta piloto. Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera. Barcelona España.
28. Sebastiani. (2002), Lixiviación ácida de las cenizas volantes en lecho fluidizado. Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería. La Universidad del Zulia.
29. Sebastiani. (2002). Lixiviación Ácida de las cenizas volantes en lecho fluidizado. Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.
30. Shan y col., Kinetics and model building of leaching of water-soluble compounds of Tilia sapwood, Laboratoire de Chimie Industrielle Genie des Procédés, Paris, France, *Separation and Purification Technology* Vol. 45 pp. 169-173, 2005.
31. Skoog, West, Holler y Crouch (2001). Química Analítica. 7ma Edición. Editorial McGraw-Hill. México.
32. Treybal R., Operaciones de transferencia de masa, 2da edición, D.F., México, Editorial McGraw Hill, pág. 792, 1980.
33. Vitolo y col. (2000). Recuperación de Vanadio de las cenizas volantes de aceite pesado y orimulsión. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Pisa 2 56126. Pisa, Italia. ISSN - 0169-4332.
34. Yang J., A Numerical Leach Model Based on Empirical Equilibrium Relationships, Department of Civil Engineering, Hanyang University, Seoul Korea, Korean Society of Environmental Engineers, Vol. 6, No. 1, pp. 29-38, 2001.