

Recuperación de níquel y vanadio de residuos de la combustión de fueloil, mediante lixiviación con ácido sulfúrico y carbonato de sodio

Ernesto de la Torre, Alicia Guevara y Paulina Ibujés

Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX)

ernesto.delatorre@epn.edu.ec

Resumen

La combustión de fuel oil genera cenizas volantes y escoria con altas concentraciones de vanadio y níquel, los cuales son altamente contaminantes y pueden ser valoradas por calcinación y lixiviación.

Una caracterización de los residuos sólidos generados por hornos, generadores y calderos fue realizada, mediante el uso de espectrofotometría de absorción atómica (AA), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX).

La escoria con 8 % Ni; 28 % V como $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$; $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ fue tratada con lixiviación agitada con H_2SO_4 200 g/L y Na_2CO_3 2 M a 75 °C lo cual permitió recuperar 22 % Ni y 75 % V en solución.

Las cenizas volantes con 2 % Ni; 5 % V como $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$; NiV_2O_6 ; V_2O_5 por calcinación a 350 °C y lixiviación agitada con H_2SO_4 200 g/L permitió recuperar en solución 73 % Ni y 90 % V.

Palabras claves: Valorización de residuos; cenizas de fuel oil; recuperación de vanadio, níquel y hierro.

Abstract

The combustion of fuel oil generates fly ash and slag with high levels of vanadium and nickel, which are potentially pollutant and could be assessed by roasting and lixiviation.

A characterization of solid waste generated by furnaces, generators and boilers was made, using spectrophotometry of atomic absorption (AA), X-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (MEB-EDX).

Slags with 8 % Ni; 28 % V as $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$; $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ treated by agitated lixiviation with H_2SO_4 200 g/L and Na_2CO_3 2 M at 75 °C permits the recovery in solution of 22 % Ni and 75 % V.

Fly ash with 2 % Ni; 5 % V as $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$; NiV_2O_6 ; V_2O_5 by roasting at 350 °C and agitated lixiviation with H_2SO_4 200 g/L permits the recovery in solution 73 % Ni and 90 % V.

Keywords: Wastes valorization, fuel oil fly ash; vanadium, nickel and iron recovery

1 Introducción

Uno de los problemas mas serios producidos en hornos, incineradores y calderos es la acumulación de escoria y cenizas volantes. Estos residuos pueden encontrarse incrustados sobre el hogar (escorias) y depositados sobre bandejas contiguas a la chimenea (cenizas volantes). Existen muchos elementos que pueden contener estos materiales, pero los más importantes son vanadio, níquel y sodio. La recuperación de vanadio y níquel a partir de estos residuos permitirá valorizarlos y disminuir la posibilidad de contaminación que podría originar su acumulación.

Con el fin de dar una solución a la acumulación de los residuos generados por una termoeléctrica ubicada en Esmeraldas-Ecuador se ha investigado la posibilidad de valorizar estos desechos mediante la recuperación de níquel y vanadio.

En investigaciones anteriores

Se estudió la aplicación de la combustión controlada como un proceso de preconcentración que permitió elevar los niveles de vanadio y níquel en las cenizas para su posterior lixiviación. Los diferentes ensayos demostraron que las cenizas volantes calcinadas a 500 °C durante 120 min logran un enriquecimiento del 81 % de níquel en partículas con tamaño entre 370 – 160 μm y 59 % de vanadio con el material original [4].

Se utilizaron cenizas volantes libres de carbón para ser sometidas a una tostación clorurante durante 2.5 horas a 875 °C con adiciones del 20 al 30 % de NaCl para posteriormente lixiviarlas en agua. En este ensayo se obtuvo una solución cargada, con una recuperación del 75 a 85 % de vanadio [5].

Se estudió la influencia del tamaño de partícula, temperatura de lixiviación, agente ácido lixivante en la recuperación de níquel y vanadio contenidos en las cenizas volantes. Del proceso investigado se definió que mediante una solución de HCl 20 % a 50 °C, con una muestra original durante 6 horas de contacto se extrajo 100 % de los metales de interés [6]. Se combinó diferentes procesos como: molienda en húmedo, tostación alcalina, lixiviación en agua, filtración, precipitación y oxidación para obtener vanadio. A partir de la molienda húmeda (50 % de sólidos) recuperó 40 % de vanadio como vanadato de sodio en solución, la cual fue sometida a calentamiento (75 °C), oxidación con NaClO₃ y precipitación con un pH 1.5 para obtener un producto rojo cargado de vanadio. Por otro lado la torta remanente fue lixiviada con NaOH durante 10 minutos a 160 °C, tostado durante 30 minutos a 400 °C y lixiviado en agua durante 30 minutos a 90 °C para obtener una solución de vanadato de sodio. Así la nueva solución fue mezclada con ácido sulfúrico a 90 °C hasta un pH de 1.5 para alcanzar un precipitado que posteriormente fue fundido a 800 °C hasta obtener un compuesto de V₂O₅ con una pureza del 97 % [2].

Se analizó la recuperación de vanadio a partir de cenizas volantes del fuel oil, mediante la lixiviación con ácido sulfúrico, nítrico y oxálico. La máxima recuperación de pentóxido de vanadio se alcanzó durante 6 horas de agitación con H₂SO₄ 20 % a 70 – 90 °C, ácido nítrico 20 % a 85 – 90 °C y ácido oxálico 2 % a 60 °C con material $d_{80} = 200 \mu\text{m}$ [8]. Se estudió la recuperación de vanadio y níquel a partir de cenizas volantes provenientes de la combustión de aceites pesados, mediante un proceso de lixiviación de dos etapas, llevado a cabo a presión atmosférica y sin calcinación de las cenizas. En el primer paso se realizó una lixiviación con cloruro de amonio (NH₄Cl) para disolver el níquel y como segundo paso se realizó una lixiviación de la torta con carbonato de sodio (Na₂CO₃) para disolver al vanadio. El licor cargado con vanadio fue concentrado con una solución de tri-n-octil amina (TOA), hasta 15 veces su valor inicial. Finalmente esta solución concentrada se cristalizó con NH₄Cl en forma de cristales de NH₄VO₃. Mientras la solución cargada con níquel fue precipitada con sulfuro de sodio (Na₂S). La recuperación total de níquel fue de 87 % y de vanadio del 78 % [1].

2 Materiales y Métodos

2.1 Muestreo

Las cenizas volantes y escoria fueron recolectadas a partir de depósitos de una planta termoeléctrica ubicada en Esmeraldas-Ecuador. La cual descarga un promedio de 60 ton/año. El complejo termoeléctrico posee un caldero acuotubular que emplea fuel oil residual como combustible para la generación de vapor sobrecalentado. Las muestras fueron almacenadas en fundas de polietileno de alta densidad.

2.2 Caracterización de las muestras

La caracterización granulométrica de las cenizas volantes se realizó a partir del material sin tratamiento previo. Mientras la escoria fue sometida a una reducción de tamaño mediante una chancadora de mandíbulas a fin de lograr un producto con tamaño de partícula inferior a 2 mm.

Para la determinación de los minerales en solución las muestras sólidas fueron sometidas a una disgregación ácida en microondas y analizadas mediante un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Analyst 300. Para la visualización de la distribución de los componentes de la sección de escoria se utilizó un microscopio electrónico de barrido Tescom-Bruker (MEB-EDX). Los componentes cristalinos se cuantificaron por difracción de rayos X (DRX) en un equipo D8advance y el programa Diffrac Plus.

2.3 Lixiviación

Los ensayos de lixiviación se desarrollaron en lecho agitado (750 rpm), durante 24 horas, 25 % de sólidos con diferentes cantidades (entre 10 y 100 g) de material original y calcinado. En el proceso de lixiviación se obtuvo una solución fuerte producto de la filtración de la pulpa, una solución débil procedente del lavado del sólido residual y una torta remanente cuyo contenido fue analizado por espectrofotometría de absorción atómica.

Con los volúmenes de las soluciones fuerte y de lavado, el peso de las tortas se calculó las recuperaciones de los metales.

2.3.1 Lixiviación de las cenizas volantes

Los ensayos fueron desarrollados con diferentes agentes lixiviantes como ácido sulfúrico (H₂SO₄), nítrico (HNO₃) y clorhídrico (HCl) a temperatura ambiente 25 °C. Las cenizas volantes fueron calcinadas en una mufla eléctrica durante 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 horas a 250, 350, 450, 550, 650, 750, 850 y 950 °C en atmósfera oxidante.

2.3.2 Lixiviación de la escoria

Los ensayos se desarrollaron a diferentes concentraciones (20 – 300 g/L) de agentes lixiviantes como: ácido sulfúrico (H₂SO₄), nítrico (HNO₃), clorhídrico (HCl), agua regia (HNO₃ – HCl 1:3), hidróxido de sodio (NaOH), amoníaco (NH₃), bromo (Br), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), cloruro de sodio (NaCl), carbonato de sodio (Na₂CO₃), cloruro de amonio (NH₄Cl) y agua (H₂O) a 25, 60, 70 y 80 °C. Para los ensayos realizados a diferente temperatura de la ambiental se empleó una plancha de calentamiento con control de temperatura. Para la calcinación a 450 y 550 °C se emplea una mufla eléctrica en atmósfera oxidante durante 2 horas.

Al término de los ensayos, la torta producto de la lixiviación con H₂SO₄ 200 g/L se lixivió con 0.5, 1.0, 1.5,

2.0 y 2.5 M de Na_2CO_3 a fin de incrementar la recuperación de los metales de interés. Se evaluó la cinética de la lixiviación a tiempos de 0.5, 4.0, 8.0, 24.0 horas.

2.4 Cristalización de las soluciones

Las soluciones fuertes obtenidas fueron cristalizadas por evaporación de sus solventes mediante el uso de una plancha de calentamiento. El sólido obtenido de este proceso fue analizado por difracción de rayos X.

2.5 Estabilización de las tortas remantes

Para la estabilización de los sólidos residuales de los procesos de lixiviación se efectuaron mezclas de torta-cemento-cal en diferentes proporciones (33-33-33), (40-30-30), (40-40-20), (50-20-30), (50-25-25), (50-30-20), (50-40-10), (60-20-20) y (60-30-10). Una vez fraguadas durante 15 días se evaluó la encapsulación de los metales constitutivos mediante el test EPA 1311 [3].

3 Análisis

3.1 Caracterización física, química y mineralógica de las cenizas volantes y escorias

3.1.1 Propiedades físico química de las cenizas volantes

En la Tabla 2 se presentan las propiedades químicas de las cenizas volantes originales.

El plomo, molibdeno, cadmio, plata, titanio, bario, antimonio, arsénico y mercurio presentan una concentración menor a 0.10 mg/kg. El 85.00% de las cenizas volantes corresponde a material carbonáceo.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades físicas de las cenizas volantes originales.

Propiedades físicas	
Densidad real (g/cm^3)	1,1
Densidad aparente (g/cm^3)	0,3
Granulometría, d_{80} μm	181

Tabla 1. Propiedades físicas de las cenizas volantes originales.

3.1.2 Propiedades mineralógicas de las cenizas volantes

En la Tabla 5 se muestran los compuestos con cristalización definida de las cenizas volantes calcinadas. En cuyos análisis la mayor parte de las cenizas volantes está constituida por material amorfo, que no pueden ser identificados por difracción de rayos X. En la fracción de compuestos con cristalización definida se encontraron óxidos complejos, conformados por níquel, vanadio, hierro y sodio ($\text{NaV}_6\text{O}_{15}$, NiV_2O_6 , $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, NiV_2O_6 , $\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$).

Propiedades químicas	
Humedad (%)	1,24
Material volátil (%)	0,86
Cenizas (%)	12,90
Carbón fijo (%)	85,00
Hierro (%)	5,4
Vanadio (%)	5,31
Níquel (%)	1,61
Calcio (%)	0,60
Sodio (%)	0,58
Potasio (%)	0,54
Magnesio (%)	0,08
Aluminio (%)	0,06
Silicio (%)	0,05
Zinc (%)	0,02
Cobre (%)	0,02
Cromo (mg/kg)	24,00

Tabla 2. Propiedades químicas de las cenizas volantes.

3.1.3 Propiedades físico-químicas de la escoria

En las Tablas 3 y 4 se presenta las propiedades físicas y químicas de la escoria original.

Propiedades físicas	
Densidad real (g/cm^3)	2,9
Densidad aparente (g/cm^3)	2,3
Granulometría, d_{80} μm	891

Tabla 3. Propiedades físicas de la escoria original.

El cromo, plomo, molibdeno, plata, bario, antimonio, arsénico y mercurio se encuentran en una concentración menor a 0.1 mg/kg. El 57.35% de las muestras de escorias corresponde a material carbonáceo.

Caracterización de la escoria por microscopía electrónica de barrido

En las Figuras 1 y 2 se muestra la distribución química de una sección de muestra de escoria analizada por microscopía electrónica de barrido MEB-EDX. Además se observa la presencia de V, Ni, Fe, Na. Las incrustaciones de color azul corresponden SiO_2 .

Propiedades químicas	
Humedad (%)	1,01
Material volátil (%)	2,50
Cenizas (%)	49,92
Carbón fijo (%)	46,57
Vanadio (%)	28,72
Níquel (%)	8,16
Sodio (%)	1,73
Hierro (%)	1,62
Potasio (%)	0,98
Calcio (%)	0,73
Zinc (%)	0,48
Magnesio (%)	0,09
Titanio (%)	0,05
Cobre (%)	0,04
Aluminio (%)	0,03
Silicio (%)	0,02
Cadmio (mg/kg)	24,00

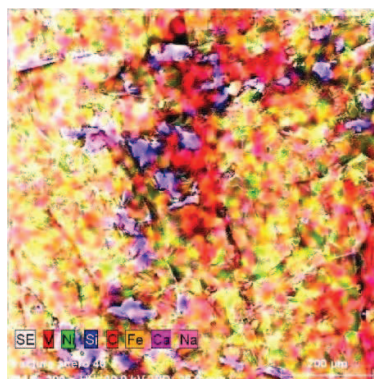


Figura 1. Sección de escoria original (aumento= 200x).

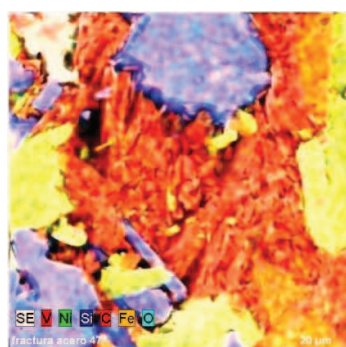


Figura 2. Sección de escoria original (aumento= 1500x).

Tabla 4. Propiedades químicas de la escoria original.

Mineral	Fórmula	Composición aproximada (%)		
		500 °C	850 °C	950 °C
Oxido de sodio y vanadio	$\text{NaV}_6\text{O}_{15}$	53	-	5
Oxido de hierro	Fe_2O_3	20	17	-
Oxido hidróxido de hierro	$\text{Fe}_{1,833}(\text{OH})_{0,5}\text{O}_{2,5}$	10	-	-
Oxido de níquel y vanadio	NiV_2O_6	10	29	-
Grupo plagioclasa (albita, andesita, anortita)	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_8$	5	-	5
Cuarzo	SiO_2	1	2	5
Calcita	CaCO_3	1	-	-
Oxido de sodio y vanadio	$\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	-	34	-
Karelianita	V_2O_3	-	18	-
Coulsonita	FeV_2O_5	-	-	75
Oxido de hierro, aluminio y magnesio	$\text{MgAl}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$	-	-	5
Oxido de calcio y vanadio	$\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$	-	-	5

Tabla 5. Contenido mineralógico de las cenizas volantes calcinadas a 550, 850 y 950 °C.

3.1.4 Propiedades mineralógicas de la escoria

En la Tabla 6 se muestran los compuestos con cristalización de las muestras de escoria. En la cual cerca del 98 %

de los compuestos reconocidos en la escoria calcinada a 550 y 650 °C son $\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_{0,76}\text{V}_6\text{O}_{15}$, $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ y NiV_2O_6 .

Mineral	Fórmula	Composición aproximada (%)	
		500 °C	650 °C
Oxido de sodio y vanadio	$\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$	75	25
Oxido de hierro y vanadio	$\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	10	45
Bannermanita	$\text{Na}_{0,76}\text{V}_6\text{O}_{15}$	5	-
Cristobalita	SiO_2	5	-
Grupo plagioclasa (albita, andesita, anortita)	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_8$	5	5
Oxido de sodio y vanadio	$\text{NaV}_6\text{O}_{15}$	-	30
Oxido de níquel y vanadio	NiV_2O_6	-	5

Tabla 6. Contenido mineralógico de muestras calcinadas a 550 y 650 °C.

3.2 Lixiviación de las cenizas volantes

3.2.1 Lixiviación ácida de las cenizas volantes originales y calcinadas

En la Tabla 7 se presenta la recuperación de vanadio y níquel mediante la lixiviación con H_2SO_4 , HCl y HNO_3 .

Agente	Concentración agente lixivante en solución (g/L)	Recuperación de minerales en solución (%)	
		V	Ni
H_2SO_4	20	24	27
	40	36	30
HCl	20	17	19
	40	24	22
HNO_3	20	20	24
	40	27	20

Tabla 7. Recuperación de vanadio y níquel a partir de las cenizas volantes originales lixiviadas con H_2SO_4 200 g/L, 25% sólidos, 25 °C durante 24 horas.

En estos ensayos las recuperaciones de vanadio y níquel son bajas. Sin embargo las lixiviaciones con ácido sulfúrico presentan una mayor recuperación respecto a los otros ácidos.

A partir de las cenizas volantes calcinadas a 350 °C por 1.5 horas y la lixiviación con 25% de sólidos y 200 g/L H_2SO_4 se recuperó 90% de vanadio, 73% de níquel y 75% de hierro. La cinética de la lixiviación de vanadio, níquel y hierro se reportan en la Figura 3.

En la Figura 3, se observa una mayor rapidez de lixiviación hasta las 2 horas en donde se recupera 80% de vanadio, 80% de níquel y 70% de hierro, luego de lo cual la recuperación se vuelve asintótica.

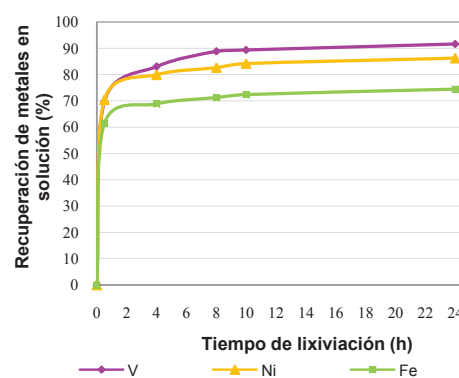


Figura 3. Recuperación de vanadio, níquel y hierro a partir de la lixiviación en lecho agitado (750 rpm) con 200 g/L H_2SO_4 y 25% de sólidos sobre las cenizas volantes calcinadas 350 °C por 1,5 horas.

3.3 Lixiviación de la escoria

3.3.1 Lixiviación ácida de escoria

En la Tabla 8 se presenta la recuperación de vanadio y níquel mediante la lixiviación con H_2SO_4 , HCl y HNO_3 .

Agente	Concentración agente lixivante en solución (g/L)	Recuperación de minerales en solución (%)	
		V	Ni
H_2SO_4	20	6	2
	40	11	5
HCl	20	2	2
	40	4	2
HNO_3	20	4	2
	40	7	2
$\text{HCl} - \text{HNO}_3$	20	5	2
	40	9	3

Tabla 8. Recuperación de vanadio y níquel a partir de la lixiviación de la escoria original a 25 °C, 25% sólidos durante 24 horas.

En estos ensayos las recuperaciones de vanadio y níquel en solución son bajas. Sin embargo las lixiviaciones con H_2SO_4 y $\text{HCl} - \text{HNO}_3$ (3 : 1) presentaron un mayor porcentaje de recuperación.

Procesos combinados de lixiviación con 200 g/L de H_2SO_4 a 70 °C, 25 % de sólidos, agitación (750 rpm) y una lixiviación del sólido residual con Na_2CO_3 2 M, 75 °C, 25 % de sólidos, permitió recuperar 75 % de vanadio, 21 % de níquel y 34 % de hierro.

En la Figura 4 y 5 se muestran las cinéticas de los ensayos de lixiviación.

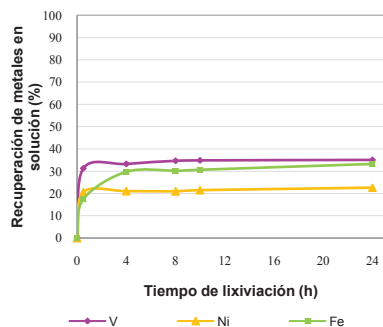


Figura 4. Recuperación de vanadio, níquel y hierro en solución a partir de la lixiviación en lecho agitado (750 rpm) con 200 g/L de H_2SO_4 , 25 % de sólidos a 70 °C.

En la Figura 4 se observa que a partir de las 4 horas la recuperación no varía. Sin embargo se alcanza una recuperación de 31 % de vanadio, 21 % de níquel y 30 % de hierro.

A partir de esta lixiviación se recuperó un sólido residual que posteriormente fue lixiviado con Na_2CO_3 2

M a 75 °C. Los resultados se presentan en la Figura 5. En el cual se observa la recuperación de vanadio y hierro a partir de las 8 horas de lixiviación, el níquel no se lixivía en estas condiciones.

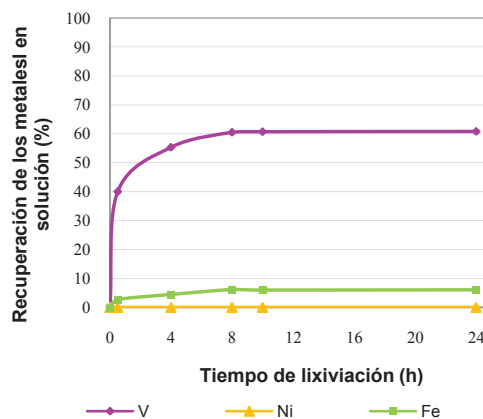


Figura 5. Recuperación de vanadio, níquel y hierro en solución a partir de la lixiviación en lecho agitado (750 rpm) del sólido residual (remanente de la lixiviación con H_2SO_4) con 2 M Na_2CO_3 a 75 °C.

En la Tabla 9 se presenta las mayores recuperaciones de vanadio, níquel y hierro mediante la lixiviación con ácido sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3), clorhídrico (HCl), agua regia ($\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ 1 : 3), hidróxido de sodio (NaOH), amoníaco (NH_3), bromo (Br), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), cloruro de sodio (NaCl), carbonato de sodio (Na_2CO_3), cloruro de amonio (NH_4Cl) y agua (H_2O).

Agente lixiviante	Concentración del agente lixiviante en solución	Temperatura lixiviación	Tipo de material	Máxima recuperación de metales en solución (%)		
				V	Ni	Fe
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Br}$	200 g/L H_2SO_4 y 50 % Br	25 °C	Escoria original	90	95	48
Na_2CO_3	2 M	75 °C	Escoria original	59	1	6
H_2SO_4	200 g/L	70 °C	Escoria original	34	23	44
$\text{HCl} - \text{HNO}_3$ (3 : 1)	300 g/L3	80 °C	Escoria original	32	38	40
H_2SO_4	100 g/L100 g/L	25 °C	Escoria calcinada a 550 °C	21	9	33
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	80 g/L H_2SO_4 y 1,4 % H_2O_2	25 °C	Escoria calcinada a 550 °C	17	3	17
NH_3	250 g/L	25 °C	Escoria original	14	0	0
NaOH	250 g/L	25 °C	Escoria original	14	0	0
H_2O	-	25 °C	Escoria calcinada a 500 °C con una mezcla de 22 % NaCl y 22 % Na_2CO_3 .	12	1	0
NaCl	160 g/L	80 °C	Escoria original	2	1	2
NH_4Cl	270 g/L	75 °C	Escoria original	0	1	2

Tabla 9. Recuperación de vanadio, níquel y hierro en solución mediante diferentes condiciones de lixiviación de la muestra de escorias.

Las mayores recuperaciones de vanadio (90 %), níquel (95 %) y hierro (48 %) se obtuvieron a través de la lixiviación con unit200g/L H₂SO₄ y 50 % Br. La lixiviación con Na₂CO₃ 2 M recuperó 59 % de vanadio y 1 % de níquel. Mientras en la lixiviación con 200 g/L de H₂SO₄ se recuperó 34 % vanadio y 23 % níquel.

3.4 Cristalización de las soluciones fuertes

3.4.1 Cenizas volantes

La solución fuerte cristalizada está conformada por 30 % Mikasaita Fe₂(SO₄)₃, 30 % Sulfato de hierro Fe₂(SO₄)₃, 27 % óxido de vanadio V₂O₅, 5 % Morenosita NiSO₄·7H₂O, 4 % Jambornita (Ni,Fe,Ca)(OH)₂(OH,S,H₂O), 1 % Magnesita Mg(CO₃), 1 % Ardealita Ca₂(HPO₄)(SO₄)(H₂O), 1 % Cuarzo SiO₂ y 1 % Sulfato de aluminio Al₂SO₄.

3.4.2 Escoria

La solución cristalizada procedente de la lixiviación con 200 g/L de H₂SO₄ está conformada por: 51 % Oxi sulfato de vanadio V₂O₃(SO₄)₂, 27 % Sulfato de níquel hidratado NiSO₄·6H₂O, 7 % Mikasaita Fe₂(SO₄)₃, 5 % Sulfato de níquel y potasio hidratado K₂NiSO₄·6H₂O, 4 % Albita NaAlSi₃O₈, 2 % Anorthita Ca(Al₂Si₂O₈), 2 % Reyerita Ca₇Si₁₁AlO₂₉(OH)₄·H₂O, 1 % Tridymita SiO₂ y 1 % Silimanita Al₂O₃SiO₂.

La solución procedente de la lixiviación con Na₂CO₃ 2 M está conformada por 28 % Trona Na₃H(CO₃)₂·H₂O, 24 % Thermonatrita Na₂CO₃·H₂O, 16 % Barnesita NaV₆O₁₆, 15 % Volborthita Ca₃(V₂O₇)(OH)₂(H₂O), 14 % óxido de calcio, magnesio y vanadio CaMgV₂O₇, 1 % Silicato de níquel Ni₂SiO₄, 1 % Pentlandita Fe₉Ni₉S₁₆ y 1 % Cristobalita SiO₂.

3.5 Estabilización de tortas remanentes

3.5.1 Cenizas volantes

En el caso de las cenizas volantes, el sólido residual de la lixiviación con H₂SO₄ que se encontró constituido por 90 % de carbón y 10 % de rhomboclasa HFe(SO₄)₂·4H₂O, fue estabilizado con una mezcla conformada por 38 % de sólido residual y 31 % de cemento y 31 % de cal, para cumplir con los límites máximos permitidos en la Norma de descarga al sistema de alcantarillado público [7] y los estándares U.S EPA 40CFR 261.24 [3].

3.5.2 Escoria

La torta remanente de la secuencia de lixiviaciones con H₂SO₄ y Na₂CO₃ constituida por, 56 % Ni₃(VO₄)₂, 15 % CaAl₂O₄, 8 % AlPO₄, 6 % Fe₇S₈, 5 % Fe₃O₄, 5 % KO₃₃V₂O₅ y 5 % SiO₂ fue estabilizada mediante una mezcla de 50 % de torta, 40 % de cemento y 10 % de cal

para cumplir con la Norma de descarga al sistema de alcantarillado público [7] y los estándares U.S EPA 40CFR 261.24 [3].

4 Conclusiones

1. Las cenizas volantes presentan un contenido de 5.42 % de hierro, 5.31 % de vanadio y 1.61 % de níquel, constituidas por material amorfo y óxidos complejos de vanadio, sodio, níquel y calcio (NaV₆O₁₅, NiV₂O₆, Na_{0.33}V₂O₅, NiV₂O₆, Ca_{0.17}V₂O₅, NaV₆O₁₅).
2. Para recuperar 91 % de vanadio, 73 % de níquel y 70 % de hierro en solución se debe calinar material a 350 °C por 1.5 hora y lixiviarlo con 200 g/L de H₂SO₄ a 25 °C, 25 % de sólidos durante 8 horas de agitación (750 rpm).
3. La escoria presenta un contenido de 28.72 % de vanadio, 8.16 % de níquel, 1.62 % de hierro constituidas por Ca_{0.17}V₂O₅, Na_{0.33}V₂O₅, Na_{0.76}V₆O₁₅, NaV₆O₁₅, NiV₂O₆ y 5 % de SiO₂.
4. Para recuperar 75 % de vanadio, 21 % de níquel y 34 % de hierro se propone una secuencia de lixiviaciones: con 200 g/L de H₂SO₄ a 70 °C, 25 % de sólidos, durante 4 horas de agitación (750 rpm) y otra con Na₂CO₃ 2M, 75 °C, 25 % de sólidos y 8 horas.
5. El procesamiento de las cenizas volantes y escoria es costoso y muy complejo. Su valorización para la recuperación de vanadio y níquel es posible pero debe ser evaluado a mayor escala.

Agradecimientos

Al Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional, y a la empresa Qualco - Ecología y Energía S.A. por el soporte financiero para esta investigación.

Referencias

- [1] Akita, S., Maeda, T. & Takeuchi, H. *Recovery of Vanadium and Nickel in Fly Ash from Heavy Oil*, 2005. J. Chem. Tech. Biotechnol, 62, 345.
- [2] Cheong, S. C., Kwang, J., Won, H. L. & Woong, K. *A study on the recovery of vanadium from the fuel oil ash*, 1980. Journal of the Korean Institute of chemical Engineers, 18 (3), 153.
- [3] EPA *Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (Provides information about the toxicity characteristic leaching procedure)*, 2004. <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf> (Octubre, 2010).

- [4] González, J A., García, C., Machado, A., Rincón, C., Villalobos, E. y Martínez K. *Concentración de vanadio y níquel en cenizas volantes por combustión controlada*, 2004. *Interciencia*, 29 (9), 504.
- [5] Holloway, P. y Etsell, T. *Salt Roasting of Suncor Oil Sands Fly Ash.*, 2004. *Metallurgical and materials transactions*, 35 (B), 1051.
- [6] Piña L., Dorante E., García C., González J. y Martínez K. *Operational variable effects on heavy metals acid leaching present in fly ash*, 2004. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 27 (1), 1.
- [7] REPUBLICA DEL ECUADOR. *Registro oficial No. 74 (Anexo que contiene los valores máximos permisibles de los indicadores de contaminación y parámetros de interés sanitario para descarga líquidas)*, 2000.
- [8] Valbuena, E. & Velázquez, A. *Recuperación del Vanadio por lixiviación ácida de las cenizas del Fuel Oil*, 2000. Proyecto de Titulación previo a la obtención del Título de Ingeniero Químico, Universidad del Zulia, Venezuela, pp 1.