

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**RECUPERACIÓN DE NÍQUEL, VANADIO Y MOLIBDENO DEL
CATALIZADOR AGOTADO DE LA UNIDAD DE CRAQUEO
CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

**ANA LUISA BARRERA ALMEIDA
(ana.barrera@epn.edu.ec)**

**DIRECTOR: ING. LUCÍA ELIANA MANANGÓN PERUGUACHI
(elymanangon@gmail.com)**

Quito, julio de 2015

© Escuela Politécnica Nacional (2015)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Ana Luisa Barrera Almeida, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Ana Luisa Barrera Almeida

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Ana Luisa Barrera Almeida, bajo mi supervisión.

Ing. Eliana Manangón (MSc)
DIRECTORA DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto (PIS 13-06), que se ejecutó en el Departamento de Metalurgia Extractiva.

AGRADECIMIENTO

A mi mami Zoili y mi papi Luis por ser mi apoyo, mi guía y mi ejemplo a seguir, por enseñarme el valor de la perseverancia. Han estado presentes en los momentos más difíciles de mi vida y también en los más alegres, por confiar en mí, ser mis mejores amigos, por regalarme su tiempo y ayuda en todos los objetivos que me he planteado, los quiero inmensamente. Este logro también es suyo.

A mi directora Eli por haber confiado en mí y darme la oportunidad de trabajar en este proyecto, colaborarme a lo largo del desarrollo del mismo y a pesar de ser una persona muy ocupada estar siempre pendiente de todo. Este tiempo que hemos compartido hemos cultivado una amistad muy bonita, le agradezco todo lo que ha hecho por mí.

A mi amigo Adrián por todas las experiencias vividas, por los consejos, por compartirme sus conocimientos y tenderme su mano cuando lo he necesitado y a pesar de su forma de ser hemos sabido comprendernos y ayudarnos siempre.

A mi querida Ale que hizo más llevadera esta experiencia, por su ayuda desinteresada, por las risas, los mensajes de cariño, los consejos, antes de conocerte no creía en la amistad entre mujeres y tu cambiaste mi forma de pensar, te quiero mi vida.

A mi negrito Alex, me has enseñado muchas cosas que me servirán el resto de mi vida, me has hecho una mejor persona, gracias por todo, te quiero mucho.

A mi abuelita, mis hermanos, mis sobrinos, mis tíos y primas, a mi cuñada y a toda mi familia gracias por su amor y preocupación.

A mi querida Lily, por estar pendiente de mí en todo momento, por sus palabras de aliento, sus consejos, su cariño inmenso, a pesar de que ya no estemos cerca siempre te llevo presente.

A mi familia DEMEX: Inge Ernesto, Inge Alicia, Inge Dianita, Eve, Kleberito y Pauly por toda la ayuda brindada durante el desarrollo de este trabajo, por sus conocimientos compartidos, su cariño sincero, por dedicarme su tiempo cuando lo necesité. Son unas personas excepcionales y siempre las llevaré en mi corazón. Un agradecimiento especial a Doña Verito mi otra mamita, gracias por su amistad sincera y por estar pendiente de mí a todo momento, le quiero muchísimo.

A mis amigos Carlos, Dennise, Salo, Sebas Kum, Joshe, Sebas Viz, Gaby por su cariño y apoyo constante, por acompañarme en mis momentos más difíciles y en los más alegres.

A mis Pigs por haber hecho esta vida universitaria más agradable, tantas cosas compartidas, tantas risas, tantísimas farras, chumas, etc etc jaja espero que la amistad que tenemos perdure hasta viejitos. Les quiero mucho socios.

DEDICATORIA

A mis padres

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	xiii
INTRODUCCIÓN	xiv
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Catalizadores de craqueo catalítico fluidizado	1
1.1.1 Craqueo catalítico fluidizado	1
1.1.2 Historia de los catalizadores de craqueo catalítico fluidizado	4
1.1.3 Tipos de catalizadores de fcc	5
1.1.4 Componentes del catalizador fcc	7
1.1.5 Propiedades catalíticas del catalizador fcc	10
1.1.6 Propiedades físicas del catalizador fcc	12
1.1.7 Catalizadores fcc agotados	15
1.2 Procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales de catalizadores agotados	16
1.2.1 Catalizadores agotados en la industria	16
1.2.2 Procesos hidrometalúrgicos	17
2. PARTE EXPERIMENTAL	31
2.1 Caracterización física, química y mineralógica del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (fcc)	32
2.1.1 Caracterización física del catalizador agotado	32
2.1.2 Caracterización química del catalizador agotado	34
2.1.3 Caracterización mineralógica del catalizador agotado	36
2.2 Evaluación mediante pruebas hidrometalúrgicas de la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado	36
2.2.1 Influencia del agente lixiviante en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado	37
2.2.2 Influencia del tamaño de partícula en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado	40
2.2.3 Influencia del catalizador agotado calcinado a diferentes temperaturas en los ensayos de lixiviación	41
2.2.4 Influencia del porcentaje de sólidos en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado	42
2.2.5 Determinación del tiempo óptimo de lixiviación en los ensayos realizados usando ácido sulfúrico	43
2.2.6 Recuperación de los metales de interés de los licores lixiviados del catalizador agotado mediante extracción por solventes, flotación iónica y cristalización	43
2.2.7 Estabilización de la torta obtenida en los ensayos de lixiviación	45

2.3	Diseño del proceso para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno a partir del catalizador agotado	46
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
3.1	Resultados de la caracterización física, química y mineralógica del catalizador agotado	47
3.1.1	Resultados de la caracterización física del catalizador agotado	48
3.1.2	Resultados de la caracterización química del catalizador virgen y agotado	50
3.1.3	Resultados de la caracterización mineralógica del catalizador agotado	53
3.2	Resultados de las pruebas hidrometalúrgicas realizadas para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado	54
3.2.1	Influencia del agente lixiviante y su concentración en la lixiviación del catalizador agotado	54
3.2.2	Evaluación de la reducción de tamaño y la calcinación del catalizador agotado previo a la lixiviación	62
3.2.3	Influencia del porcentaje de sólidos en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado	66
3.2.4	Determinación del tiempo óptimo de lixiviación en los ensayos realizados usando ácido sulfúrico	67
3.2.5	Resultados de los ensayos de extracción por solventes y flotación iónica	68
3.2.6	Resultados de la estabilización de la torta obtenida en los ensayos de lixiviación	75
3.3	Resultados del diseño del proceso de recuperación de níquel, vanadio y molibdeno	79
3.3.1	Descripción del proceso	79
3.3.2	Balances de masa	82
3.3.3	Selección de equipos	92
3.3.4	Balance de energía	96
3.3.5	Análisis económico	97
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	104
4.1	Conclusiones	104
4.2	Recomendaciones	106
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
	ANEXOS	115

ÍNDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 1.1. Sector industrial donde se utilizan catalizadores	16
Tabla 2.1. Serie de tamices utilizados para el análisis granulométrico del catalizador agotado	33
Tabla 2.2. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando ácidos orgánicos	38
Tabla 2.3. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.	39
Tabla 2.4. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando hidróxido de sodio	40
Tabla 2.5. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando ácido fluorhídrico y sulfúrico	40
Tabla 2.6. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando ácido sulfúrico y variando el porcentaje de sólidos	42
Tabla 2.7. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de extracción por solventes.	44
Tabla 2.8. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de flotación iónica.	45
Tabla 3.1. Propiedades físicas del catalizador agotado.	48
Tabla 3.2. Resultados del análisis BET de las muestras de catalizador virgen y agotado	49
Tabla 3.3. Composición química del catalizador agotado y virgen	50
Tabla 3.4. Concentraciones mínimas requeridas para la recuperación de algunos metales en los concentrados	51
Tabla 3.5. Resultados del Test TCLP del extracto lixiviado del catalizador agotado, siguiendo la norma EPA 1311	52
Tabla 3.6. Componentes cristalinos presentes en el catalizador agotado	53
Tabla 3.7. Composición del catalizador agotado calcinado a diferentes temperaturas	64

Tabla 3.8.	Resultados del test TCLP del sólido residual obtenido en los ensayos de lixiviación, siguiendo la norma EPA 1311 y Libro VI, Anexo I (TULSMA)	75
Tabla 3.9.	Dosificación usada para preparar probetas de hormigón convencional	76
Tabla 3.10.	Dosificación usada para preparar probetas de hormigón sustituyendo cemento por el sólido residual en 10 % y 20 %	76
Tabla 3.11.	Resultados de resistencia a la compresión realizadas a las probetas de hormigón convencional y hormigón con reemplazo de cemento por torta lixiviada (10 y 20 %)	77
Tabla 3.12.	Evolución de la resistencia a la compresión del hormigón	77
Tabla 3.13.	Porcentajes de evolución de la resistencia a la compresión realizadas a las probetas de hormigón convencional y hormigón con reemplazo de cemento por torta lixiviada (10 y 20 %)	78
Tabla 3.14.	Resultados del Test TCLP del hormigón con 10 % de sustitución de torta lixiviada, siguiendo la norma EPA 1311	78
Tabla 3.15.	Corrientes mostradas en el diagrama PFD del proceso para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno	89
Tabla 3.16.	Listado de Equipos	92
Tabla 3.17.	Características del tanque de lixiviación	93
Tabla 3.18.	Características del filtro rotario	94
Tabla 3.19.	Características del banco de celdas de flotación.	95
Tabla 3.20.	Características del secador spray usado para cristalizar la solución de molibdeno	95
Tabla 3.21.	Balance de energía del proceso de recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado	96
Tabla 3.22.	Costos de la materia prima	97
Tabla 3.23.	Costos de la maquinaria	98
Tabla 3.24.	Inversión total necesaria para iniciar el proyecto	98
Tabla 3.25.	Costos variables	99
Tabla 3.26.	Costos fijos del proyecto	100

Tabla 3.27.	Depreciación de maquinaria y edificaciones	100
Tabla 3.28.	Ingresos del proyecto por la venta de los productos obtenidos	101
Tabla 3.29.	Flujo de fondos del proyecto	102
Tabla AI.1.	Resultados del análisis granulométrico del catalizador agotado	116
Tabla AI.2.	Composición química elemental del catalizador agotado	120
Tabla AII.1.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido oxálico a 50 g/L	122
Tabla AII.2.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido oxálico a 100 g/L	123
Tabla AII.3.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido oxálico a 150 g/L	124
Tabla AII.4.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido cítrico a 50 g/L	125
Tabla AII.5.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido cítrico a 100 g/L	126
Tabla AII.6.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido cítrico a 150 g/L	127
Tabla AII.7.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido tartárico a 50 g/L	128
Tabla AII.8.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido tartárico a 100 g/L	129
Tabla AII.9.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido tartárico a 150 g/L	130
Tabla AII.10.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 50 g/L	131
Tabla AII.11.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 100 g/L	132
Tabla AII.12.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 150 g/L	133
Tabla AII.13.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico a 50 g/L	134

Tabla AII.14.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico a 100 g/L	135
Tabla AII.15.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico a 150 g/L	136
Tabla AII.16.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido fluorhídrico a 50 g/L	137
Tabla AII.17.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido fluorhídrico a 100 g/L	138
Tabla AII.18.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido fluorhídrico a 150 g/L	139
Tabla AII.19.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico a 150 g/L	140
Tabla AII.20.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico a 150 g/L	141
Tabla AII.21.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando Ácido sulfúrico (200 g/L) y peróxido de hidrógeno (10 g/L)	142
Tabla AII.22.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando Ácido sulfúrico (250 g/L) y peróxido de hidrógeno (10 g/L)	143
Tabla AII.23.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando hidróxido de sodio a 50 g/L	144
Tabla AII.24.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando hidróxido de sodio a 100 g/L	145
Tabla AII.25.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando hidróxido de sodio a 150 g/L	146
Tabla AII.26.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado a 30 um usando ácido sulfúrico a 150 g/L	147
Tabla AII.27.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado a 30 um usando ácido fluorhídrico a 150 g/L	148
Tabla AII.28.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado calcinado a 800 °C usando ácido sulfúrico a 200 g/L	149
Tabla AII.29.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado calcinado a 800 °C usando ácido sulfúrico a 250 g/L	150

Tabla AII.30.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 200 g/L y 1 % de sólidos	151
Tabla AII.31.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 250 g/L y 10 % de sólidos	152
Tabla AII.32.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 250 g/L y 20 % de sólidos	153
Tabla AII.33.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 250 g/L y 30 % de sólidos	154
Tabla AII.34.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a las 0,5 horas de iniciado el proceso	155
Tabla AII.35.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a la primera hora de iniciado el proceso	156
Tabla AII.36.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a la segunda hora de iniciado el proceso	156
Tabla AII.37.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a la tercera hora de iniciado el proceso	157
Tabla AII.38.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a la sexta hora de iniciado el proceso	157
Tabla AII.39.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a la doceava hora de iniciado el proceso	158
Tabla AII.40.	Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos, durante 24 horas	158
Tabla AIII.1.	Resultados del ensayo de flotación iónica usando (EXNa) a 150 g/ton y aceite de pino a 30 g/ton, a pH 3,5 durante 40 minutos	159
Tabla AIII.2.	Resultados del ensayo de flotación iónica usando (EXNa) a 150 g/ton y aceite de pino a 30 g/ton, a pH 3,5 durante 40 minutos	160
Tabla AIV.1.	Espesores críticos	165
Tabla AIV.2.	Datos del proceso iterativo	170

Tabla AIV.3.	Hoja de especificación de tolva de almacenamiento de catalizador agotado	175
Tabla AIV.4.	Hoja de especificación de tamiz vibratorio	176
Tabla AIV.5.	Hoja de especificaciones del tanque de lixiviación	177
Tabla AIV.6.	Hoja de especificaciones de tanque de preparación de soluciones	178
Tabla AIV.7.	Hoja de especificaciones del filtro rotatorio	179
Tabla AIV.8.	Hoja de especificaciones tanque de preparación solución orgánica	180
Tabla AIV.9.	Hoja de especificaciones de tanque de extracción por solventes	181
Tabla AIV.10.	Hoja de especificaciones del tanque de decantación	182
Tabla AIV.11.	Hoja de especificaciones del tanque de purificación	183
Tabla AIV.12.	Hoja de especificaciones para el tanque de decantación	184
Tabla AIV.13.	Hoja de especificaciones del banco de celdas de flotación	185
Tabla AIV.14.	Hoja de especificaciones de secador spray	186

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Esquema de los principales equipos de una unidad de craqueo catalítico fluidizado	2
Figura 1.2.	Componentes principales del catalizador FCC	7
Figura 1.3.	Estructura básica de una zeolita	8
Figura 1.4.	Esquema general de un proceso hidrometalúrgico	18
Figura 1.5.	Principio de la flotación iónica	28
Figura 2.1.	Esquema de los métodos de aplicación para la obtención de los metales de interés	31
Figura 3.1.	Catalizador agotado de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) de la Refinería Esmeraldas	48
Figura 3.2.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido oxálico, cítrico y tartárico a 50 g/L y 1 % de sólidos	55
Figura 3.3.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido oxálico, cítrico y tartárico a 100 g/L y 1 % de sólidos	55
Figura 3.4.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido oxálico, cítrico y tartárico a 150 g/L y 1 % de sólidos	56
Figura 3.5.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico, nítrico y fluorhídrico a 50 g/L y 1 % de sólidos.	57
Figura 3.6.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico, nítrico y fluorhídrico a 100 g/L y 1 % de sólidos	58
Figura 3.7.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fluorhídrico a 150 g/L y 1 % de sólidos	59
Figura 3.8.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 150 g/L y peróxido de hidrógeno (10, 20 y 30 g/L) y 1 % de sólidos	59

Figura 3.9.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con hidróxido de sodio a 50, 100 y 150 g/L y 1 % de sólidos	61
Figura 3.10.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 200 y 250 g/L y 1 % de sólidos.	62
Figura 3.11.	Resultados de los ensayos de lixiviación del catalizador agotado a 106 y 30 μm usando como agente lixivante ácido sulfúrico a 150 g/L y 1 % de sólidos.	63
Figura 3.12.	Resultados de los ensayos de lixiviación del catalizador agotado a 106 y 30 μm usando como agente lixivante ácido fluorhídrico a 150 g/L y 1 % de sólidos.	63
Figura 3.13.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado calcinado a 800 °C con ácido sulfúrico a 200 y 250 g/L y 1 % de sólidos	65
Figura 3.14.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, a diferente % de sólidos	66
Figura 3.15.	Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos, variando el tiempo.	67
Figura 3.16.	Recuperación de molibdeno en los ensayos de extracción por solventes de las soluciones lixiviadas usando TBP a diferente concentración (extracción)	69
Figura 3.17.	Recuperación de molibdeno de la solución orgánica (extracción) usando ácido clorhídrico a diferente concentración (re-extracción)	70
Figura 3.18.	Recuperación de níquel en los ensayos de flotación iónica usando EXNa 150 g/m ³ , aceite de pino 30 g/m ³ , pH=3	71
Figura 3.19.	Recuperación de níquel en los ensayos de flotación iónica usando EXNa 300 g/m ³ , aceite de pino 30 g/m ³ , pH=3,5	71
Figura 3.20.	Producto obtenido de la solución cristalizada proveniente de la extracción por solventes	73
Figura 3.21.	Producto obtenido de la solución cristalizada proveniente de la flotación iónica (concentrado)	74
Figura 3.22.	Producto obtenido de la solución cristalizada proveniente de la flotación iónica (relave)	74

Figura 3.23.	Diagrama de flujo del proceso de recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado	81
Figura 3.24.	Diagrama del proceso de lixiviación.	83
Figura 3.25.	Diagrama del proceso de extracción por solventes.	85
Figura 3.26.	Diagrama del proceso de flotación iónica	86
Figura 3.27.	Diagrama PFD del proceso para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado	88
Figura AI.1.	% Retenido acumulado vs abertura de la malla (um)	117
Figura AI.2.	% Pasado acumulado vs abertura de la malla (um)	117
Figura AI.3.	Difractograma del catalizador agotado pulverizado	121
Figura AIII.1.	Difractograma de la solución cristalizada que contiene molibdeno	161
Figura AIII.2.	Difractograma obtenido de la solución cristalizada que contiene níquel	162
Figura AIII.3.	Difractograma obtenido de la solución cristalizada que contiene vanadio	162
Figura AIV.1.	Parámetros de selección del sistema de agitación	167
Figura AIV.2.	Potencia requerida para algunos procesos	169
Figura AIV.3.	Relaciones entre el Re y Np	169
Figura AIV.4.	Relaciones entre el Re y N _Q	170
Figura AIV.5.	Resultados de agitación en función de la velocidad específica	171
Figura AIV.6.	Guía para la selección de filtros	172
Figura AIV.7.	Parámetro de selección de un secador	174

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I Fichas técnicas de los ensayos experimentales de la caracterización del catalizador agotado	116
ANEXO II Fichas técnicas de los ensayos de lixiviación	122
ANEXO III Fichas técnicas de los ensayos de extracción por solventes y flotación iónica	159
ANEXO IV Selección de equipos	163

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio a escala de laboratorio de la lixiviación del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC) de Refinería Esmeraldas con el objetivo de recuperar níquel, vanadio y molibdeno. Se realizó la caracterización fisicoquímica y mineralógica del catalizador agotado con el fin de establecer metodologías apropiadas para su procesamiento y confirmar la presencia de los metales de interés. Con el catalizador agotado caracterizado se realizaron los ensayos de lixiviación, se usaron ácidos orgánicos (oxálico, cítrico, tartárico), ácidos inorgánicos (sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, nítrico) y bases (hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno). Se variaron algunas condiciones como: concentración del agente lixivante (50, 100, 150, 200 y 250 g/L), tamaño de partícula (catalizador entero 106 μm y pulverizado 30 μm), material sometido a un tratamiento térmico previo (calcinación del catalizador agotado a 700, 800 y 950 $^{\circ}\text{C}$), porcentaje de sólidos (1, 10, 20, 30 %) y tiempo del proceso (0, 0.5, 1, 3, 6, 12, 24 horas). Se determinó que las mejores recuperaciones de níquel (70 %), vanadio (67 %) y molibdeno (56 %) fueron al trabajar con 250 g/L de ácido sulfúrico, tamaño de partícula de 106 μm , sin tratamiento térmico, 10 % de sólidos durante 3 horas. Se realizaron ensayos de extracción por solventes y flotación iónica para separar los metales (Ni, V y Mo) de las soluciones ricas obtenidas en la lixiviación. El molibdeno se obtuvo mediante extracción por solventes usando el extractante TBP (Tributil fosfato 0,5 mol/L) diluido en heptano, la fase orgánica contenía al metal en solución y se separó usando ácido clorhídrico diluido (0,1 mol/L). La flotación iónica se empleó para recuperar níquel y vanadio, metales presentes en la fase acuosa que se obtuvo del ensayo de extracción por solventes. Se usó como reactivo colector EtilXantato de sodio al 5 % y como espumante aceite de pino al 100 %. Con estos métodos la recuperación de los metales fue más eficiente Ni (86 %), V (80 %) y Mo (70 %). La torta que se obtuvo en los ensayos de lixiviación fue estabilizada mediante encapsulamiento en hormigón sustituyendo 10 % por cemento en dosificación para inmovilizar los componentes tóxicos de los sólidos residuales y neutralizar su acidez.

INTRODUCCIÓN

El proceso que ocurre en la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) tiene por objeto convertir cortes pesados del crudo provenientes de destilación atmosférica y de vacío, en fracciones más ligeras y de mayor valor como naftas que sirven de materia prima para producir gasolina y gases que serán tratados para obtener el gas licuado de petróleo o LPG. En este proceso ocurren reacciones de desintegración de los hidrocarburos con ayuda de un catalizador. El catalizador trabaja en un ciclo en el que realiza el rompimiento molecular en un reactor, pasa a un regenerador para ser limpiado mediante la aplicación de aire y luego vuelve al reactor (MathPro, 2011, p. 25; Enríquez y Salazar, 2004, p. 43).

Un sinnúmero de catalizadores sólidos son habitualmente utilizados en muchas industrias químicas, especialmente en las industrias de refinación de petróleo y petroquímicas. Los catalizadores sólidos contienen metales, óxidos metálicos o sulfuros, y requieren su reemplazo después de un corto tiempo de funcionamiento. Por lo tanto, enormes cantidades de catalizadores agotados se generan como residuos sólidos cada año. Debido a su naturaleza peligrosa y productos químicos tóxicos, existen regulaciones ambientales estrictas para los catalizadores desechados (Amiri, Asghari, Mousavi y Tavassoli, 2013, p. 1069).

Actualmente, los catalizadores agotados se gestionan industrialmente a través de la regeneración para extender su vida útil, el depósito en vertederos para su disposición final y el reciclado de metales valiosos. Sin embargo, la regeneración de catalizadores agotados solo puede ser aplicada pocas veces y en un número limitado de sistemas catalíticos. El depósito en vertederos como alternativa para la eliminación de los catalizadores agotados es cada vez más difícil, tanto por la disminución de disponibilidad de espacio en los vertederos, así como por la preocupación debida a la contaminación generada por la posible lixiviación de metales pesados a su contacto con aguas de lluvia (Amiri, Mousavi, Sheibani y Yaghmaei, 2011, p. 66).

Los metales pesados pueden estar presentes como parte del catalizador original (por ejemplo, cobalto o níquel en catalizadores de hidroprocesamiento) o pueden acumularse sobre el catalizador durante el uso (por ejemplo, níquel o vanadio en catalizadores de FCC). En efecto, estos materiales de desecho que contienen altas concentraciones de metales pueden ser considerados como "minerales artificiales" y pueden servir como materias primas secundarias con la consiguiente reducción en la demanda de recursos minerales primarios (Aung y Ting, 2005, p. 160).

El número de veces que el catalizador puede ser regenerado es ilimitado, al quedar desactivado se genera un desecho industrial que en la Refinería de Esmeraldas es almacenado en contenedores, es decir no existe un tratamiento para la disposición final de este residuo, diariamente se obtienen alrededor de 2 toneladas de catalizador agotado, materia prima suficiente para la recuperación de metales (Cervantes, 2009, p. 52).

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO

En muchas industrias químicas, grandes cantidades de catalizadores sólidos se utilizan de forma rutinaria. Estos catalizadores a menudo requieren ser reemplazados después de 2 o 3 años de funcionamiento. En las unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC), donde se realiza el proceso de conversión más importante de la refinación de petróleo se generan anualmente alrededor de 400 000 toneladas de catalizadores agotados en el mundo. La eliminación inadecuada de estos residuos peligrosos pueden causar problemas ambientales debido a su contenido de metales. Metales como el platino, molibdeno, níquel, vanadio, entre otros se pueden extraer a partir del catalizador agotado antes de su eliminación (Aung, Ting, 2005, p. 160).

1.1.1 CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO

El craqueo catalítico fluidizado (FCC) es el proceso de refinación más grande del mundo usado para la destilación del crudo. El objetivo principal es convertir hidrocarburos pesados en productos líquidos más valiosos. En este proceso se emplea un catalizador en forma de partículas esféricas muy pequeñas, el cual se fluidiza cuando es aereado con vapor para convertir el gasóleo que proviene de la torre de destilación al vacío en los siguientes productos: naftas que servirán como materia prima para producir gasolina y gases que serán tratados para obtener el gas licuado de petróleo o GLP (Enríquez y Salazar, 2004, p. 42).

El catalizador se encarga de que las reacciones de craqueo se lleven a cabo a temperaturas y presiones bajas, para producir una gasolina de alto octanaje, gases de craqueo más estables y menores rendimientos de productos pesados indeseables (Enríquez y Salazar, 2004, p. 43).

Las unidades de craqueo catalítico fluidizado están equipadas principalmente de un reactor donde ocurrirá el craqueo y de un regenerador donde se recuperará y regenerará el catalizador. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de una unidad FCC.

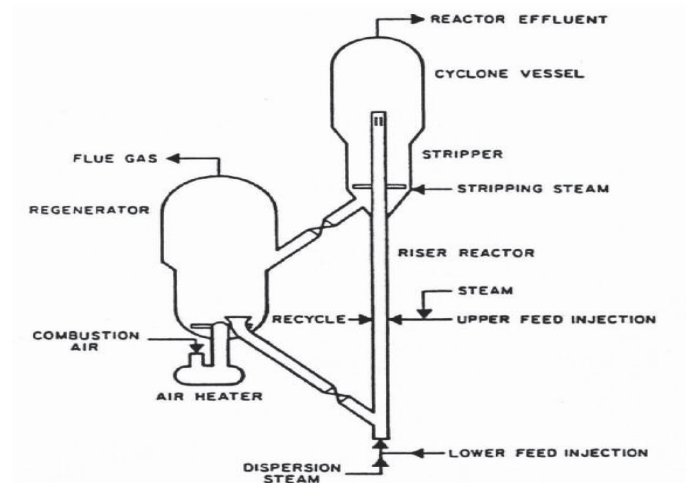


Figura 1.1. Esquema de los principales equipos de una unidad de craqueo catalítico fluidizado
(Magee & Dolbear, 2000, p. 58)

Las reacciones de craqueo se producen en el reactor, el tiempo de contacto entre la carga (gasóleo) y el catalizador es muy bajo, prácticamente va de 1,5 a 3,0 segundos. La parte principal del reactor es el *riser*, que es el lugar físico donde se producen las reacciones de craqueo, en tanto que el resto del equipo se utiliza para separar el catalizador de los productos. La carga de gasóleo, primero se mezcla con catalizador fresco y de salida del proceso de regenerado para luego mezclarse con vapor a fin de mejorar su atomización antes de su ingreso al *riser*. La relación de catalizador-gasóleo que ingresa al reactor normalmente va de 4:1 a 9:1 en peso. Las reacciones en el *riser* son endotérmicas, es decir, se requiere la entrada de energía. El catalizador circulante se encarga de proporcionar esta energía. La temperatura de operación es de 500- 540 °C (Sadeghbeige, 2000, pp. 7-8).

Después del *riser*, el gasóleo y el catalizador ingresan al reactor donde ocurrirá el craqueo propiamente dicho. Los productos obtenidos van a la fraccionadora y el

catalizador desactivado se dirige al regenerador. Las reacciones de craqueo por su naturaleza producen material particulado y coque. Estos últimos van acumulándose en la superficie del catalizador inactivándolo. A partir de esto nace la idea de regenerar el catalizador (Magee y Dolbear, 2000, p. 56).

El catalizador gastado que entra en el regenerador contiene entre 0,4 y 2,5 % en peso de coque, dependiendo de la calidad de la materia prima. Los componentes del coque son carbono, hidrógeno y pequeñas cantidades de azufre y nitrógeno. Estos componentes se queman de acuerdo a las siguientes reacciones:



En el regenerador se inyecta aire comprimido, previamente calentado, para provocar la combustión del coque presente en la superficie del catalizador. Los gases de combustión formados se los emite a la atmósfera a través de condensadores para la recuperación del vapor y de filtros para la recolección de catalizador que pudo haberse perdido en dichos gases. En el regenerador se produce calor debido a la combustión del material particulado (catalizador desactivado). Aprovechando las características del sistema, el catalizador es circulado continuamente entre los dos equipos reactor-regenerador, además actúa como vehículo de transporte de energía entre estos, es decir, se aprovecha el calor sensible que este absorbe. El calor absorbido por el catalizador en el

regenerador proporciona la energía necesaria para calentar la alimentación (gasóleo y catalizador) a una temperatura deseada para el ingreso al reactor (Sadeghbeige, 2000, pp. 13-14).

Los productos obtenidos en el reactor se recuperan en la fraccionadora principal y la planta de gas. La fracción ligera nuevamente es tratada por debutanizadoras y depropanizadores, que retiran el butano y propano presentes, obteniendo gasolinas y diésel. La principal diferencia en el funcionamiento de las unidades de craqueo catalítico fluidizado de las refinerías en el mundo, se debe a la formulación del catalizador que se utilice (Hudec, 2011, pp. 1-8; Sadeghbeige, 2000, pp. 22-39).

1.1.2 HISTORIA DE LOS CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO

El catalizador es el elemento fundamental en el proceso de craqueo catalítico, pues es a través de sus propiedades que ocurren las rupturas y re-arreglos de las moléculas de hidrocarburos en condiciones adecuadas de temperatura y presión aumentando los rendimientos y calidad de la nafta y del GLP. El catalizador utilizado en las unidades de craqueo es un material sólido particulado, con características ácidas en sus reacciones de craqueo que permiten la donación de iones H^+ , así como, recibir iones H^+ para formar los iones carbonio, intermediario reactivo de las moléculas de hidrocarburos (Scherzer, 1990, p. 20).

El desarrollo de catalizadores FCC activos y estables fue paralelo con el desarrollo del diseño y mejora de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC). Se conocía que para el craqueo de enlaces C-C se necesitaba catalizadores ácidos. El primer catalizador ácido fue el de cloruro de aluminio, pero los problemas con su manipulación, corrosión y el tratamiento de residuos fueron mayores que su beneficio durante las reacciones de craqueo. La acción catalítica de arcillas en fracciones pesadas de petróleo se conoció en 1911. (Hudec, 2011, p. 7).

Las arcillas al ponerse en contacto con las fracciones pesadas promovían el apareamiento de moléculas más livianas y al mismo tiempo se depositaba en su superficie cadenas poliméricas de alto contenido de carbono conocido como coque. Las investigaciones en esa época tenían como objetivo principal evitar la deposición del coque en la superficie de la arcilla. En la década de 1940, se desarrollaron nuevos catalizadores, así surgió el catalizador sintético, un sólido amorfo y microesférico constituido de sílice SiO_2 y alúmina Al_2O_3 (Salbilla, Kolmetz, Sim y Soyza, 2002, p. 3).

El avance más significativo se produjo en 1962, cuando se incorporaron zeolitas en las estructuras de los catalizadores de sílice-alúmina. Estos catalizadores nuevos poseían todas las propiedades requeridas de un catalizador perfecto: actividad, estabilidad, selectividad, tamaño de poro correcto, resistencia al ensuciamiento y sobretodo bajo costo. Estos catalizadores dominaron el mercado debido al aumento sustancial en el rendimiento de nafta y reducción en los rendimientos de gas combustible y coque (Hudec, 2011, p.7).

Los catalizadores zeolíticos siguen predominando y están en constante desarrollo para adecuarlos al craqueo de cargas pesadas, disminuyendo la formación de coque y aumentando la resistencia a los contaminantes, incrementando la conversión y el octanaje de la nafta.

1.1.3 TIPOS DE CATALIZADORES DE FCC

Los catalizadores comerciales para craqueo catalítico son basados en su gran mayoría de combinaciones de sílica (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3). Desde el inicio del craqueo catalítico han sido desarrollados, a lo largo del tiempo y de la evolución de los procesos, los siguientes catalizadores:

- Catalizadores naturales
- Catalizadores sintéticos amorfos
- Catalizadores zeolíticos

1.1.3.1 Catalizadores naturales

Los catalizadores naturales fueron constituidos de arcillas denominadas montmorillonitas, este mineral es compuesto químicamente por los óxidos de silicio, aluminio, calcio, magnesio y otros óxidos metálicos en menores proporciones. Las arcillas no poseen actividad para el craqueo y para activarlas por lo tanto era necesario realizar un tratamiento con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, formando una estructura amorfa de sílica y alúmina con características porosas y con cierto grado de acidez. Durante dicho tratamiento ácido, algunos componentes como el Fe_3O_4 , CaO , MgO y otros, eran eliminados, estos componentes influenciaban las propiedades catalíticas. Las arcillas presentaron dos grandes problemas: presencia del hierro en la red cristalina de la propia arcilla, que alteraba la selectividad generando gran cantidad de coque y gas combustible y baja resistencia a la desactivación hidrotérmica en las condiciones de temperatura del regenerador (Scherzer, 1990, p.21).

1.1.3.2 Catalizadores sintéticos amorfos

Fueron basados en la combinación de hidrogeles de sílica y alúmina, de tal forma que contuviera de 10 a 15 % de Al_2O_3 . La unidad elemental estructural del catalizador sintético es constituida de un tetraedro, donde el átomo de silicio Si o de aluminio Al⁺ ocupa la posición central del tetraedro envuelto por 4 átomos de oxígeno formando la sílica y la alúmina. La estructura atómica de estos catalizadores es resultante de la asociación de las unidades estructurales elementales, distribuidas de forma aleatoria, formando una estructura amorfa. El contenido de alúmina ayudó a que estos catalizadores queden activos y selectivos, incrementando los rendimientos de nafta y GLP. Comparados a los catalizadores naturales, los catalizadores sintéticos presentaron las siguientes ventajas en sus propiedades: mayor estabilidad térmica, aumento en la actividad y mejora en la selectividad para nafta y GLP, mayor resistencia a los contaminantes metálicos (Gary y Handwerk, 2003, p.107).

1.1.3.3 Catalizadores zeolíticos

La zeolita está constituida por una secuencia de tetraedros, similar a los utilizados en la formulación de los aluminosilicatos amorfos, conteniendo en el centro el anión de aluminio Al^- o el átomo de silicio Si. Las zeolitas se caracterizan por la formación de arreglos tridimensionales que se repiten a distancias regulares, originando una serie de poros comunicados entre sí. La red cristalina confiere al catalizador zeolítico las siguientes características en comparación con los catalizadores naturales y sintéticos amorfos: mayor porosidad; área específica o superficial muy alta, favoreciendo aún más el contacto entre las moléculas de hidrocarburos y los sitios ácidos del catalizador y porosidad de acceso a los sitios ácidos más expuestos y más homogéneos en sus tamaños, facilitando aún más el acceso de las moléculas de hidrocarburos a los sitios ácidos (Gary y Handwerk, 2003, p.108).

1.1.4 COMPONENTES DEL CATALIZADOR FCC

Los catalizadores de FCC que se usan actualmente se presentan en forma de polvos finos con un tamaño de partícula en un rango de 75 a 100 micras. Generalmente los componentes principales de un catalizador FCC son los que se muestran en la Figura 1.2.

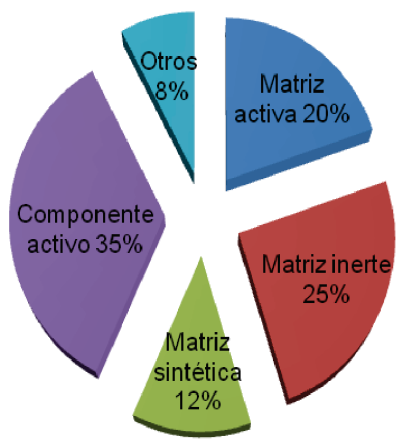


Figura 1.2. Componentes principales del catalizador FCC

1.1.4.1 Componente activo

La zeolita es el ingrediente clave del catalizador FCC debido a que ajusta gran parte de la actividad catalítica y la selectividad del catalizador. El rendimiento del catalizador depende en gran medida de la naturaleza y calidad de la zeolita. Sus elementos básicos son tetraedros de sílice y alúmina. Cada tetraedro consiste en un átomo de silicio o de aluminio presentes en el centro del tetraedro, con átomos de oxígeno en las cuatro esquinas como se muestra en la Figura 1.3 (Sadeghbeige, 2000, p.85).

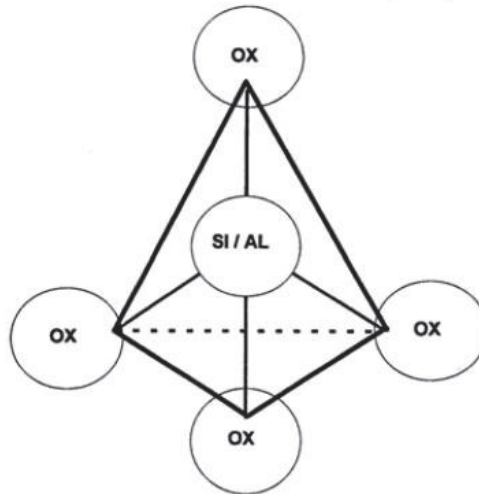


Figura 1.3. Estructura básica de una zeolita
(Sadeghbeige, 2000, p.85)

En la naturaleza son conocidos varios tipos de zeolitas, siendo la faujasita la única con aplicación en el craqueo catalítico. La cantidad de faujasita dentro de la composición del catalizador varía en el rango de 10 a 50 % en peso, distribuida en la matriz.

1.1.4.2 Matriz activa

La matriz del catalizador es una masa de sílica y alúmina amorfa en la cual está distribuida la faujasita y los ingredientes funcionales. El catalizador posee tres

tipos de matrices: activa, inerte y sintética, dependiendo del objetivo del catalizador las matrices pueden estar juntas de la siguiente forma: matriz inerte y sintética o matriz inerte, sintética y activa (Sadeghbeige, 2000, pp. 93-95).

La matriz activa está constituida por alúmina, esta contribuye de manera significativa al rendimiento global del catalizador FCC. Los poros de la faujasita no son adecuados para el craqueo de las moléculas grandes de los hidrocarburos debido a que son demasiado pequeños para permitir la difusión de las moléculas grandes a los sitios de craqueo. Una matriz efectiva debe tener una estructura porosa para permitir la difusión de hidrocarburos dentro y fuera del catalizador.

Los sitios ácidos situados en la matriz del catalizador no son tan selectivos como los sitios de faujasita, pero son capaces de romper las moléculas más grandes que se ven obstaculizadas al momento de ingresar en los pequeños poros de la faujasita.

El resultado es una interacción sinérgica entre la matriz y la faujasita, en el que la actividad alcanzada por sus efectos combinados puede ser mayor que la suma de sus efectos individuales. Una matriz activa también puede servir como una trampa para atrapar ciertas cantidades de metales como: vanadio y níquel, también nitrógeno básico, componentes que están presentes en la carga de gasóleo que será craqueada, previniendo así el envenenamiento de la faujasita y aumentando la resistencia a la contaminación del catalizador (Bhattacharyya, 2010, pp. 9-10).

1.1.4.3 Matriz inerte

La matriz inerte está compuesta por caolín, prácticamente no posee actividad y tan solo se utiliza como soporte para la faujasita y para los ingredientes funcionales. Además confiere resistencia mecánica y dureza al catalizador, influenciando en la densidad aparente y en el volumen de los poros (Woltermann Magee y Griffith, 2003, p. 125).

1.1.4.4 Matriz sintética

La matriz sintética está constituida por sílica, sirve como un pegamento para mantener la faujasita, matriz activa (alúmina), y matriz inerte (caolín) juntas. Esta matriz puede o no tener actividad catalítica. La importancia de usar una matriz sintética se hace más prominente en catalizadores que contienen altas concentraciones de faujasita. Ayuda a minimizar la producción de finos de catalizador en el sistema reactor-regenerador y a controlar las pérdidas del mismo (Lloyd, 2011, p.191).

1.1.4.5 Ingredientes funcionales

Los ingredientes funcionales son aditivos que pueden o no tener actividad catalítica, pueden ser incorporados al catalizador en el momento de su manufactura o se los puede añadir por separado dependiendo de las necesidades en cada refinería. Estos aditivos cumplen con objetivos específicos, se los usa como: promotores de combustión utilizados cuando el regenerador es de combustión total; pasivadores de metales para neutralizar el níquel depositado en la superficie del catalizador disminuyendo las reacciones de deshidrogenación y remoción de SO₂ para disminuir la contaminación ambiental que viene de los gases de combustión del regenerador, debido a la presencia de compuestos de azufre agregados al coque quemado (Scherzer, 1990, pp. 134-136).

1.1.5 PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL CATALIZADOR FCC

1.1.5.1 Actividad

La actividad es la medida de la capacidad del catalizador para promover las reacciones de craqueo, se caracteriza mediante los rendimientos de los productos para una misma cantidad, calidad de carga y temperatura de reacción, en relación a la cantidad de catalizador utilizado. Es una propiedad que depende de la

composición química del catalizador, del área específica (contenido de zeolita), de la actividad de la matriz activa y de la acidez que mientras mayor sea mejores serán los rendimientos en las reacciones de craqueo. La actividad del catalizador fresco es alta, pero disminuye progresivamente con el tiempo de operación debido al envejecimiento, a los efectos mecánicos, hidrotérmicos y a la deposición de compuestos metálicos en su superficie, todo esto ocurre a lo largo de los ciclos de craqueo (reducción) y regeneración (oxidación), hasta alcanzar un punto de equilibrio que es mantenido por la adición de catalizador fresco. La actividad catalítica se mide mediante una prueba de laboratorio denominada MAT (Microactivity Test); los resultados indicarán la eficiencia del catalizador para realizar las reacciones de craqueo (Sadeghbeige, 2000, p.104).

1.1.5.2 Selectividad

La selectividad es la capacidad que posee el catalizador para conducir las reacciones de craqueo a la obtención del máximo rendimiento de la nafta, dentro de condiciones de operación determinadas y calidad de la carga de gasóleo. Depende de la composición química del catalizador y se ve alterada por la acción de contaminantes presentes en la carga. Se consideran como contaminantes a los metales pesados como: níquel, cobre y hierro; siendo el níquel el que se presenta en mayor cantidad. Los metales mencionados son adsorbidos en la superficie del catalizador cerrando los accesos a los sitios ácidos y promoviendo reacciones de deshidrogenación, aumentando el contenido de hidrógeno en el gas combustible, lo que llevaría a comprometer la eficiencia del compresor debido a la reducción en el peso molecular del gas. La contaminación del catalizador por la presencia de dichos metales se puede controlar a través del uso de pasivadores de metales, es decir añadiendo ingredientes funcionales como el antimonio en la formulación del catalizador.

La selectividad del catalizador se puede verificar por medio de: relación hidrógeno/metano que se obtiene a través de un análisis de laboratorio, la relación debe ser menor a 0,35, valores por encima de 0,5 indican que el

catalizador ya está contaminado; además se analiza el contenido de hidrógeno en el gas combustible que debe ser menor o igual a 15 % en volumen (Scherzer, 1990, p. 151).

1.1.6 PROPIEDADES FÍSICAS DEL CATALIZADOR FCC

1.1.6.1 Estabilidad

La estabilidad es la capacidad que tiene el catalizador para mantener en los valores deseados la actividad y selectividad a lo largo del tiempo. Esta propiedad se encuentra influenciada por la composición química del catalizador principalmente por el valor de la relación molar entre el silicio y el aluminio (SAR), cuanto mayor sea esta relación mayor será la estabilidad del catalizador. Una buena estabilidad térmica se consigue con una relación mínima de silicio/aluminio de 4. La estabilidad térmica se ve afectada por algunos factores que se presentan en el proceso del craqueo: contaminación del catalizador con vanadio y sodio en presencia de vapor de agua; altas temperaturas usadas en el proceso de regeneración (mayores a 720 °C) causando desactivación hidrotérmica (Bhattacharyya, 2010, pp. 11-12).

1.1.6.2 Área específica (AE)

Es el área de contacto disponible ofrecida por el catalizador a la carga, es igual a la suma del área específica de la zeolita más el área específica de la matriz. El área específica se mide en m^2/g , es decir el área en metros cuadrados que alcanza un gramo de catalizador. Esta propiedad física depende del contenido en peso de zeolita y de alúmina en la matriz activa, si una de las dos aumenta su contenido en el catalizador, aumentará el área específica y consecuentemente la actividad. El catalizador fresco tiene un área específica entre 200 y 400 m^2/g . El área específica del catalizador se reduce cuando se produce contaminación del

mismo con vanadio, sodio y nitrógeno básico y cuando aumenta la temperatura en el proceso de regeneración (Mitchell, Hoffman y Moore, 2003, p.307).

1.1.6.3 Diámetro de los poros

El diámetro de los poros o accesibilidad es una de las propiedades físicas más importantes del catalizador, debido a que a través de los poros las moléculas de hidrocarburos alcanzan los sitios ácidos. El diámetro dependerá de la porosidad de todos los componentes que constituyen el catalizador: tipo de alúmina, ingredientes funcionales y los espacios entre las partículas. La zeolita influye en los microporos del catalizador, la matriz en los mesoporos y los espacios entre las partículas en la macroporosidad. Los microporos son responsables de las reacciones de craqueo más selectivas y de las reacciones secundarias que dan la calidad a los productos. El diámetro de los poros también influye en el despojo del catalizador agotado, diámetros mayores facilitan el despojo disminuyendo el contenido de hidrógeno en el coque, reduciendo la pérdida de productos (Mitchell, Hoffman & Moore, 2003, p.307).

1.1.6.4 Índice de atrición (IA)

Es una medida de la dureza, indica la resistencia mecánica que tiene el catalizador con las condiciones de operación del craqueo, es decir se relaciona con la fragmentación de partículas debido a la atrición entre las mismas y a los impactos con las paredes e internos del reactor. Un buen catalizador debe tener un índice de atrición en el rango de 3 a 7, valores mayores a 7 deja el catalizador más frágil, fragmentándose con gran facilidad. Esta propiedad depende de la composición química del catalizador, si el contenido de zeolita aumenta, también aumentará el índice de atrición dejando al catalizador más frágil, si el contenido de sílice aumenta, disminuye el índice de atrición dejando el catalizador más duro (Scherzer, 1990, p. 150).

1.1.6.5 Resistividad

Esta propiedad muestra la resistencia del catalizador al pasaje de la corriente eléctrica, gracias a esta propiedad se logra controlar la contaminación ambiental debido a que en la mayoría de refinerías se usa precipitadores electrostáticos en la salida de los gases de combustión del regenerador, cuanto mayor sea la resistividad más difícil es para el precipitador captar las partículas en su campo magnético. La unidad de resistividad es el OHM/cm² (Passamonti, 2008, pp.133-135).

1.1.6.6 Granulometría

La distribución del tamaño de partículas es de fundamental importancia para catalizadores que trabajan en régimen fluidizado. Si se tiene altas cantidades de partículas con un tamaño por encima de las 80 µm no se logrará una distribución uniforme a través del lecho. Por otro lado si se tiene altas cantidades de finos se dificultará el trabajo de los ciclones aumentando la pérdida del catalizador arrastrado por los gases de combustión para la atmósfera y por los gases del craqueo para el fraccionador principal. La mayoría de catalizadores frescos tienen la siguiente distribución de partículas: 0 a 2 % menor a 20 µm, 10 a 20 % menor a 40 µm, 55 a 65 % menor a 80 µm, 90 a 95 % menor a 105 µm, 95 a 100 % menor a 149 µm (Sadeghbeige, 2000, p. 100).

1.1.6.7 Densidad aparente

La densidad aparente está relacionada con la fluidización y circulación del catalizador, depende de la formulación del catalizador y de su proceso de fabricación. Si el contenido de zeolita es alto, el catalizador es menos denso. La densidad aparente varía en el rango de 0,7 - 0,9 g/cm³ cuando el proceso de fabricación es ex-situ, mientras que el rango de densidad es de 0,9 - 1,05 g/cm³ cuando el proceso es in-situ (Sadeghbeige, 2000, p. 106).

1.1.7 CATALIZADORES FCC AGOTADOS

Los metales pesados presentes en la carga de gasóleo son considerados como agentes contaminantes que envenenan el catalizador. Estos durante las reacciones de craqueo se depositan en la superficie del catalizador afectando sus propiedades catalíticas: actividad y selectividad. Además aumentan los rendimientos de coque y gas combustible y disminuyen la producción de nafta y gas licuado. Los principales contaminantes metálicos acumulados en el catalizador son vanadio níquel, hierro y sodio. La carga de gasóleo tiene concentraciones mayores a 10 000 ppm de níquel y vanadio. El vanadio tiene una fuerte tendencia destructiva hacia la zeolita, el níquel provoca reacciones de deshidrogenación no deseadas que producen hidrógeno y coque. El sodio envenena el catalizador causando la neutralización de los sitios ácidos y la destrucción de la zeolita (Mitchell, Hoffman y Moore, 2003, p.313).

A través de la quema del coque la actividad del catalizador es restablecida liberando los poros que dan acceso a los sitios ácidos, aumentando una vez más el área específica. Sin embargo la actividad catalítica de estos materiales es limitada y una vez que se hayan consumido completamente, deben ser reemplazados por catalizadores nuevos debido a que se produce una desactivación de los mismos. Cuando la desactivación de los catalizadores se realiza lentamente, se denomina envejecimiento, mientras que cuando es de forma rápida se dice que los catalizadores sufrieron un fenómeno de envejecimiento. Como consecuencia de esto se generan enormes cantidades de residuos de catalizador agotado lo que conlleva a un problema ambiental puesto que no se tiene un método apropiado para su disposición final (Khang y Mosby, 2006, pp. 437-442).

1.2 PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES DE CATALIZADORES AGOTADOS

1.2.1 CATALIZADORES AGOTADOS EN LA INDUSTRIA

Los catalizadores son necesarios para llevar a cabo un sinnúmero de procesos, pero estos poseen un ciclo de vida definido. Los catalizadores están presentes en todos los sectores industriales; en la Tabla 1.1 se presenta un resumen de los sectores en los que se utilizan los catalizadores.

Tabla 1.1. Sector industrial donde se utilizan catalizadores

Sector industrial	Uso
Química	Síntesis de ácido sulfúrico, nítrico, amoníaco, metanol y aromáticos. Polimerización, petroquímica
Refinación de petróleo	Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) Reformado Catalítico Continuo (CCR) Hidrodesulfuración (HDS) Tratamientos con hidrógeno
Automotriz	Para eliminar los gases NO, CO y los hidrocarburos.
Electrónica	Discos duros, condensadores, circuitos integrados, pantallas
Medicina	Medicamentos

En el pasado los catalizadores agotados eran depositados en los vertederos sin ningún tipo de tratamiento. Hoy en día, gracias a las regulaciones ambientales algunos de estos residuos se han catalogado como tóxicos y peligrosos, exigiendo un tratamiento antes de su disposición final. Estos residuos representan una grave amenaza para el medio ambiente debido a la variedad de materiales utilizados en su producción, a su vez también son una fuente valiosa de diversos tipos de metales (Mo, Ni, V, Ag, Pt, Pd, Rh). Los metales como níquel, cobalto, molibdeno, vanadio y platino se encuentran en los catalizadores agotados usados en la industria de refinación de petróleo. En la industria automotriz los catalizadores gastados poseen metales como platino, paladio y rodio (Fornalczyk, 2012, p.865).

Todos estos metales se pueden recuperar, de este modo, el reciclaje de catalizadores gastados traería beneficios tangibles para la ecología y la economía. Además esto ayudaría a disminuir la cantidad de residuos tóxicos depositados en vertederos, a su vez se reduciría el consumo de energía y la contaminación ambiental que se produciría en comparación con las tecnologías de obtención de metales a partir de materias primas (menas).

La recuperación de metales de los catalizadores agotados se puede lograr a través de dos métodos principales: hidrometalúrgico y pirometalúrgico. La hidrometalurgia disuelve los metales presentes en el catalizador por lixiviación usando ácidos o bases de esta manera se obtienen compuestos metálicos comerciales. La pirometalurgia utiliza tratamientos de calor tal como calcinación o fundición para separar los metales de los catalizadores agotados (Alonso, Ramírez, Ancheyta y Mavil, 2008, p.56).

1.2.2 PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS

La hidrometalurgia es una rama de la Metalurgia Extractiva que se encarga de recuperar componentes valiosos presentes en materiales primarios y secundarios, los procesos se desarrollan en medios acuosos a temperaturas relativamente bajas (Haug, Twidwel y Miller, 2006, pp. 1-2).

Un proceso hidrometalúrgico está compuesto de 3 etapas físico-químicas distintas. La primera etapa es una disolución selectiva siendo la lixiviación la operación unitaria principal; la siguiente etapa es de procesamiento y transformación que permite la concentración de soluciones y/o purificación y finalmente una etapa de recuperación selectiva del producto. Las técnicas usadas para la concentración de soluciones son: hidrólisis, cementación, precipitación, extracción por solventes, flotación iónica e intercambio iónico. La aplicación de una de estas técnicas dependerá de los componentes valiosos a ser recuperados y de las características de las impurezas a ser removidas. En la recuperación del

producto se usan las técnicas de: electrólisis, reducción gaseosa y precipitación (Domić, 2001, pp. 6-7).

En la Figura 1.4 se presenta el esquema de un proceso hidrometalúrgico aplicado a un mineral o concentrado.

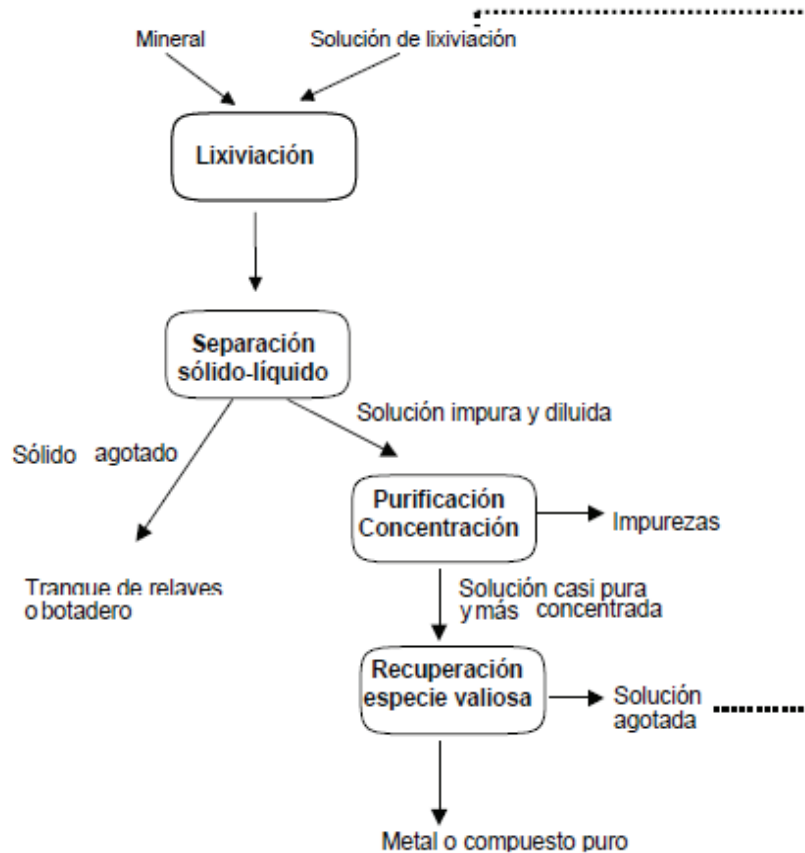


Figura 1.4. Esquema general de un proceso hidrometalúrgico (Domić, 2001, p. 5)

1.2.2.1 Lixiviación

La lixiviación es una operación unitaria de extracción primaria en el procesamiento hidrometalúrgico, en la cual uno o más metales de interés presentes en un material sólido se transfieren a una solución acuosa. En esencia, se trata de la disolución selectiva de minerales valiosos, donde el mineral o también llamado

concentrado se pone en contacto íntimo con una solución química activa conocida como solución de lixiviación. El o los solutos de interés se difunden desde el sólido hacia la solución acuosa, de manera que se separan del componente sólido original (Woollacott y Eric, 2004, p. 329).

Debido a que la disolución es selectiva, la mayoría de los componentes no deseados que se encuentran en el mineral no se ven afectados por el proceso de lixiviación y permanecen en el componente sólido es decir en el residuo. En consecuencia, el metal se separa cuando los sólidos se separan de la solución después de que el proceso de lixiviación se ha completado, y la solución que se produce se denomina solución enriquecida, preñada o licor de lixiviación. El producto sólido se denomina residuo, relave o torta (Woollacott y Eric, 2004, p. 330).

Es importante que en el proceso los metales que no son deseados sean rechazados por la reacción de lixiviación, y que tengan una solubilidad lo suficientemente baja como para producir una separación aceptable con los componentes valiosos y así obtener una solución enriquecida con una pureza alta y en condiciones adecuadas para su posterior purificación y recuperación de los metales de interés (Weiss, 2005, p. 13).

El grado en que se realiza la transferencia de los metales de interés hacia la fase acuosa está determinado por la velocidad a la que avanza la reacción. Los mecanismos que ocurren en un proceso de lixiviación y que determinan la velocidad de reacción son: Difusión de los reactivos a través de la capa límite solución-sólido, hacia la superficie del mineral; la reacción química incluyendo adsorción y desorción debe tener lugar en la superficie del sólido, difusión de las especies producidas a través de la capa límite hacia el seno de la solución (Habashi, 2000, p. 50).

Los parámetros más importantes en un proceso de lixiviación son: tamaño de partícula, concentración del agente lixivante, porcentaje de sólidos y tiempo de lixiviación. El tamaño de partícula del mineral o del concentrado deberá ser lo

suficientemente pequeño para exponer la superficie de los metales de interés a la solución de lixiviación, no importa si las partículas valiosas no son completamente liberadas, lo importante es el grado de la exposición del mineral que asegure la lixiviación completa de un grano de mineral en el concentrado. El grado de exposición influye en la velocidad a la que avanza la lixiviación. Generalmente la velocidad de lixiviación aumenta cuando hay disminución del tamaño de partícula (Smit, 2013, pp. 10-12).

La elección del agente lixivante y su concentración dependerán de las características del mineral del que se desea recuperar los componentes valiosos, de la facilidad de regeneración y de los costos. Se tiene agentes lixiviantes ácidos, básicos y mezclas. Al aumentar la concentración del agente lixivante aumentará la velocidad de lixiviación, por lo tanto el proceso será más efectivo. El porcentaje de sólidos en la mayoría de casos debe ser el más alto, de modo que se logre alcanzar una concentración alta del ión metálico de interés en la solución enriquecida con el fin de disminuir los costos de inversión en los equipos de lixiviación y en la etapa de filtración. Sin embargo al trabajar con porcentajes altos, la cantidad de solución lixivante será pequeña y esto hará que el equilibrio se desplace, disminuyendo la velocidad de reacción y los rendimientos. También se necesitará una velocidad de agitación alta para que los sólidos se mantengan en suspensión favoreciendo la cinética de la reacción, sin embargo esto tendrá un costo energético considerable. El tiempo que dure el proceso deberá ser el necesario para lograr una extracción aceptable del componente de interés (Habashi, 2000, p. 19).

En un proceso de lixiviación, la atención se centra en las reacciones químicas que dan lugar a la disolución de las especies metálicas. Los factores más importantes que influyen en la viabilidad de un proceso de lixiviación son: el grado de disolución que se puede lograr; la selectividad de las reacciones de lixiviación y el costo de la solución y el equipo de lixiviación (Col, Baker y Stoner, 2007, pp. 109-110).

Para un alto grado de extracción de metales a partir de un mineral, la disolución de los metales de interés debe ser lo más completa posible, esta es la consideración principal en la ejecución de cualquier operación de lixiviación. Cualquier metal valioso que permanece sin reaccionar en el mineral después de la lixiviación, constituye una pérdida económica.

El segundo factor que afecta a la viabilidad de la lixiviación es la selectividad de las reacciones de disolución. Este factor es importante porque todas las menas/concentrados contienen una variedad de minerales, no todos poseen las mismas características que poseen los metales de interés por ello, inevitablemente, algunos de los metales serán atacados por la solución de lixiviación obteniendo algunas especies no deseadas que se recogerán en la solución enriquecida.

La selectividad de las reacciones de lixiviación determina el grado en el que este proceso sucede y la pureza que tendrá la solución enriquecida que contenga los metales de interés. El costo total del proceso de lixiviación se determina por los costos unitarios de los diversos reactivos y las cantidades utilizadas y del costo del equipo de lixiviación que puede variar significativamente, especialmente cuando se consideran los materiales de construcción, que depende de las condiciones de funcionamiento requeridas (Col, Baker y Stoner, 2007, pp. 110-115).

Hay dos rutas principales para procesar catalizadores agotados. La primera es mediante lixiviación ácida directa y la otra es realizando un tratamiento térmico previo a los catalizadores agotados, mediante calcinación o tostación a temperaturas mayores de 500 °C, esto se realiza con el fin de convertir los sulfuros metálicos a óxidos que son más fáciles de disolver. Los agentes lixiviantes que son usados comúnmente para lixiviar catalizadores agotados son ácidos inorgánicos (sulfúrico, clorhídrico, nítrico) y ácidos orgánicos (oxálico, cítrico, tartárico) (Zeng y Cheng, 2009, p. 2).

Una vez realizado el proceso de lixiviación a las condiciones óptimas para obtener una recuperación eficiente de los metales de interés, se pasa a una etapa de separación sólido-líquido para retirar los sólidos que no se lograron lixiviar (relave) de la solución enriquecida la misma que se será concentrada y purificada antes de pasar a la etapa final de recuperación de los metales de interés. Esta separación sólido-líquido se puede realizar mediante dos métodos: espesamiento y filtración, el uso de cada uno dependerá de la cantidad de sólidos presente en la solución lixiviada (Haung, Twidwel y Miller, 2006, p. 151).

1.2.2.2 Concentración y/o purificación de soluciones lixiviadas

Las soluciones enriquecidas obtenidas en el proceso de lixiviación contienen impurezas que dificultan la posterior recuperación y calidad de los metales de interés. La cantidad de impurezas presentes depende de las características del mineral o concentrado, del agente lixivante y de las condiciones del proceso de lixiviación. Cuando las soluciones enriquecidas contienen cantidades pequeñas de impurezas y altas concentraciones del metal de interés son fáciles de tratar, es decir basta con una precipitación química selectiva de las impurezas presentes y se recupera el metal de forma eficiente y sin ningún tipo de contaminante. Otras técnicas que se podrían usar para tratar este tipo de soluciones son la hidrólisis y la cementación. En cambio cuando se trabaja con soluciones enriquecidas que contienen dos o más metales de interés, en concentraciones diluidas, que los metales presentes son parecidos químicamente y muy contaminadas por su alto contenido de impurezas, se emplean técnicas especiales para su purificación y concentración como: intercambio iónico, extracción por solventes y absorción en carbón. Estas técnicas se encargan de realizar la transferencia de las especies metálicas de interés de una fase acuosa (solución enriquecida) a otra fase acuosa (solución concentrada) de manera que la recuperación final sea eficiente y económicamente viable, obteniendo compuestos metálicos con un alto grado de pureza (Ruíz, 2011, pp. 1-2).

1.2.2.3 Hidrólisis

Es la técnica más sencilla para separar un metal presente en una solución acuosa, se debe alcalinizar la solución y así se obtiene un compuesto metálico en forma de hidróxido, óxido, sal básica y sal doble. Para ello se utiliza los diagramas Eh-pH en estos se presentan los límites de pH en los cuales los iones metálicos existen en diversas soluciones acuosas.

1.2.2.4 Cementación

Este proceso depende de una reacción química de desplazamiento en la que un metal menos noble reduce a los iones de otro metal debido a que precipita al estado metálico, para esto se necesita que el metal tenga un potencial de electrodo menor al potencial del metal de interés. La reacción tiene lugar en la superficie del metal, el mismo que se adhiere a la solución enriquecida en forma de polvo. Las desventajas de este método surgen cuando al tratar de obtener velocidades de reacción adecuadas se agrega un exceso de metal produciendo cementos impuros que contienen todos los metales presentes en la solución enriquecida cuyo potencial sea mayor al potencial del metal agregado (Haung, Twidwel y Miller, 2006, p. 170).

1.2.2.5 Precipitación

Es el método más simple y común utilizado en la purificación y separación de metales valiosos contenidos en soluciones enriquecidas. Algunos autores han estudiado las condiciones adecuadas para lograr precipitar molibdeno y vanadio de las soluciones enriquecidas obtenidas en el proceso de lixiviación de catalizadores agotados. Hay dos enfoques principales para realizar procesos de precipitación. Uno de ellos es la precipitación de sulfuros en la que se precipita el molibdeno como MoS_3 , dejando el vanadio y los demás metales en la solución.

Este enfoque generalmente se aplica a soluciones de lixiviación ácidas de catalizadores agotados.

El otro enfoque es la precipitación de sales de amonio en la que el vanadio precipita como NH_4VO_3 , mediante la adición de sulfato o cloruro de amonio. Generalmente, este proceso es seguido por la precipitación de molibdeno mediante el ajuste del pH de la solución. Este enfoque se utiliza principalmente para soluciones de lixiviación cáusticas de catalizadores agotados. La separación y recuperación eficiente de vanadio y molibdeno no se puede alcanzar mediante el método de precipitación aunque el proceso sea sencillo y los costos sean bajos. La precipitación de vanadio y molibdeno se ve favorecida cuando sus concentraciones en solución son muy altas: por encima de 30 g/L (Zeng y Cheng, 2009, pp. 11-12).

1.2.2.6 Adsorción con carbón activado

El método de purificación de soluciones enriquecidas del proceso de lixiviación usando carbón activado ha sido estudiado solo para recuperar metales preciosos como el oro y la plata. En 1990 Mukherjee probó este método para el tratamiento de metales refractarios como molibdeno y vanadio. Los aniones portadores de estos metales son adsorbidos selectivamente por el carbón activado sustituyendo los iones hidroxilos. Después los metales adsorbidos son liberados usando soluciones ácidas, que favorecen la formación de cationes de molibdeno y vanadio (Mukherjee, Bidaye y Gupta, 1990, pp. 345-353).

La adsorción/desorción de carbón activado y un método de precipitación selectiva se utilizan para purificar soluciones de molibdato de sodio que resultan al lixiviar catalizadores agotados usando como agentes lixiviantes carbonato de sodio y peróxido de hidrógeno logrando recuperar polimolibdato de amonio puro y trióxido de molibdeno MoO_3 alcanzando una pureza del 99,94 % (Park, Mohapatra y Reddy, 2006, pp. 311-316).

1.2.2.7 Extracción por solventes

Es un método físico-químico de purificación y concentración en el cual se separa un ión metálico específico de otros iones metálicos que se encuentran en medios acuosos. En algunos casos se extrae las impurezas quedándose el o los metales de interés en la solución. El objetivo principal de un proceso de extracción por solventes es extraer selectivamente un metal de interés que está contenido en una solución enriquecida impura, esto se logra mediante intercambio iónico entre un medio acuoso y un medio orgánico (inmiscible en el medio acuoso). El medio acuoso corresponde a la solución enriquecida impura y el medio orgánico se prepara con un reactivo cuyas características especiales efectúan la partición selectiva del componente de interés (Ruíz, 2011, p. 3).

El proceso de extracción por solventes se lleva a cabo en dos etapas, la primera es la extracción y la segunda es la reextracción o también llamada stripping o purificación. En la etapa de extracción se pone en contacto la solución enriquecida que viene del proceso de lixiviación, de esta solución se realiza la transferencia del ión metálico de interés hacia la fase orgánica, esto se logra mediante agitación así se obtiene dos fases, la fase orgánica quedará cargada con el ión metálico y será la que pase a la siguiente etapa, mientras que la fase acuosa residual contendrá impurezas y pequeñas cantidades del ión metálico extraído. Estas dos fases reposarán por un tiempo prudencial para luego ser separadas por gravedad. La ecuación general que representa esta etapa se muestra a continuación:



Donde M representa el ión metálico presente en la fase acuosa, E representa el extractante orgánico y ME es el complejo que se forma entre el ión metálico y el extractante orgánico (compuesto organometálico), para que la etapa de extracción sea aceptable el desplazamiento del equilibrio de la reacción deberá realizarse hacia la derecha (Kislik, 2012, pp. 114-116).

En la etapa de re-extracción, stripping o purificación se pone en contacto a la fase orgánica que está cargada con el ión metálico de interés con una fase acuosa. Esta nueva fase acuosa tendrá propiedades que permitan la transferencia del ión metálico desde la fase orgánica. Para lograr este proceso el equilibrio de la reacción 1.7 deberá desplazarse hacia la izquierda. Al igual que en la etapa de extracción, en esta se formaran dos fases, la fase acuosa contendrá altas concentraciones del metal de interés y la fase orgánica contendrá al extractante, de manera que el reactivo extractante será regenerado siendo apto para usarse nuevamente (Domić, 2001, pp. 448-449).

La fase orgánica juega un papel muy importante en el proceso de extracción por solventes pues es la que se encargará de extraer la sustancia de interés. Generalmente la fase orgánica es una solución constituida por un reactivo orgánico y un diluyente. El reactivo orgánico deberá poseer ciertas características que permitan que se realice la reacción de extracción de manera eficiente, estas son: selectividad, velocidades rápidas y una buena estabilidad química en las etapas de extracción y reextracción, alta solubilidad en la fase orgánica y baja solubilidad en la fase acuosa, fácil regeneración en sus características físicas y químicas, no ser tóxico, no inflamable, no volátil, no contaminante y tener un costo económicamente bajo (Domić, 2001, pp. 449-467).

El diluyente es el que se encarga de disolver el reactivo orgánico haciendo que baje su viscosidad y por ende fluya con facilidad, es decir dentro del proceso tan solo actuará como medio físico disolvente. Constituye el componente en mayor proporción de la solución orgánica y al igual que el reactivo orgánico debe cumplir con ciertas características como: viscosidad y toxicidad bajas, buena estabilidad química en todas las fases que intervienen en el proceso de extracción, baja solubilidad en la fase acuosa, densidad adecuada que favorezca la separación de las fases formadas al finalizar el proceso, pureza alta para evitar la formación de compuestos contaminantes que interfieran con la recuperación final de los metales de interés, alto punto de inflamación cuya temperatura se encuentre por encima de la temperatura a la que se realice el proceso de extracción, bajo costo, bajas pérdidas por evaporación (Domić, 2001, pp. 449-467).

La solución acuosa que corresponde a la solución de la lixiviación, posee 4 características de las que dependerá que el proceso de extracción por solventes sea eficiente, estas características pueden ser controladas o modificadas y son: el pH de la solución, el potencial de óxido reducción Eh, concentración de aniones complejantes y la temperatura. De estas propiedades dependerá la elección de un cierto reactivo orgánico y las condiciones óptimas a las que se trabaje en el proceso de extracción por solventes (Ruíz, 2011, pp. 10-11).

Del nivel de acidez libre de la solución (pH) y del potencial de óxido reducción dependerá que se produzcan algunas reacciones importantes formando diversos complejos que sean fuertemente extraídos por ciertos tipos de extractantes, a su vez que se formarán complejos difíciles de extraer por ello la extracción se verá afectada. Por ejemplo el molibdeno se encuentra en la forma de oxi-anión polimérico en el rango de pH de 2 a 9, en esta forma puede ser extraído de manera eficiente usando extractantes organofosforados y en base a aminas (Gonuke, 2013, pp. 16-18).

Existen muchos metales que presentes en una solución muestren diversos estados de oxidación existiendo en las formas de catión, anión o compuesto neutro, además que formen complejos con aniones muy comunes como sulfatos, cloruros y cianuros, afectando la extracción de los mismos. La temperatura de la solución acuosa también influirá en la eficiencia de la extracción de los componentes de interés debido a que interfiere en la cinética de la transferencia del metal, en la solubilidad de la especie extraída y en la separación de las fases acuosa y orgánica. Será de gran utilidad el uso de diagramas de potencial óxido reducción que permitan determinar la estabilidad de las especies de interés en diferentes condiciones (Rydberg, Choppin, Musikas y Sekine, 2004, pp. 1-4).

La extracción por solventes se puede usar ampliamente para la extracción de molibdeno y vanadio presente en soluciones acuosas producto de la lixiviación de catalizadores agotados. Investigaciones muestran la factibilidad de extraer molibdeno usando TBP y ácido clorhídrico para su purificación (Mishra, Chaudhury, Kim y Ahn, 2010, p. 35-36).

1.2.2.8 Flotación iónica

Es un método de purificación y concentración utilizado para recuperar o remover iones metálicos presentes en soluciones acuosas diluidas, su desarrollo surgió a mediados del siglo pasado. La flotación iónica es un método de separación en una superficie inactiva que logra remover iones metálicos usando un agente tensoactivo llamado colector, que se encarga de formar un compuesto insoluble que se adsorberá en la superficie de una espuma que puede removerse con facilidad. El proceso se denomina flotación iónica de adsorción si el producto formado es un complejo soluble o una pareja de iones metálicos, el proceso se denomina flotación iónica de adhesión si el producto forma una nueva fase en la solución acuosa. Un producto hidrofóbico (escoria) se forma en la superficie de la solución por la destrucción de las burbujas formadas. La naturaleza hidrofóbica de la escoria hace que sea estable en la superficie de la solución, el principio de la flotación iónica se presenta en la Figura 1.5. (Filippov, 2000, pp. 3179-3181).

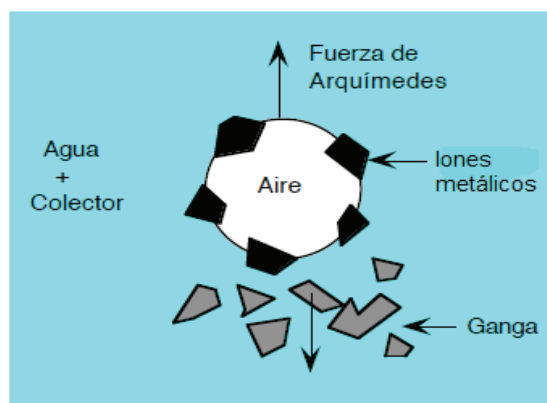


Figura 1.5. Principio de la flotación iónica
(Salager y Forgiarini, 2007, p. 1)

La flotación iónica por espuma es la técnica más empleada para tratar soluciones enriquecidas producto de la lixiviación de catalizadores agotados con concentraciones relativamente bajas. La solución enriquecida se satura de burbujas de gas que generalmente se logra por inyección de aire, al añadir el colector los iones metálicos de interés forman complejos que se adhieren a las burbujas que se encargarán de transportarlos hasta la superficie de la solución formando una capa delgada de espuma. Al final del proceso de flotación se

obtendrá un concentrado rico en el metal de interés y un relave que tendrá pequeñas cantidades del metal de interés y los demás metales presentes en la solución de lixiviación (Walkowiak, 2002, pp. 455-465).

El proceso de flotación iónica se encuentra condicionado por la termodinámica, la cinética y la hidrodinámica del sistema, la acción conjunta de estos 3 fenómenos hacen que el proceso sea eficiente. La condición termodinámica surge con la formación de una superficie hidrofóbica en la especie metálica de interés. La condición cinética corresponde a la dotación de tiempo suficiente para que se produzca la adhesión de las partículas hidrofóbicas con las burbujas de aire. La condición hidrodinámica está representada por la estabilización de los agregados partícula-burbuja en el flujo de pulpa que aún prevalece (Sánchez, 2011, pp. 19-20).

Los colectores son agentes tensoactivos orgánicos, con moléculas que poseen un grupo polar y un grupo no polar, su principal función es crear una película hidrofóbica selectiva sobre la superficie de la partícula de interés. Existen algunos tipos de colectores, entre los que se destacan los xantogenados ya que muestran alta selectividad y bajos costos. En el proceso de flotación iónica también se emplean espumantes que se encargan de crear espuma que estabilice las burbujas cargadas de los iones de interés. Los espumantes son reactivos heteropolares orgánicos que aumentan la tensión superficial del agua, su parte polar atrae el agua y su parte no polar la repele (Salager y Forgiarini, 2007, pp. 7-9).

1.2.2.9 Intercambio iónico

El intercambio iónico es una técnica de separación y purificación de un metal de interés, en este proceso se produce una reacción química en la que los iones metálicos hidratados de un sólido son intercambiados por iones de igual carga que se encuentran en un fluido. En el proceso de reciclar los catalizadores agotados después de una purificación preliminar de la solución enriquecida de

lixiviación para eliminar los elementos que podrían afectar la separación de los componentes valiosos, la solución purificada se envía a un proceso de intercambio iónico con el fin de lograr una separación selectiva de molibdeno, vanadio y níquel. Estudios realizados demuestran que se alcanza recuperaciones de molibdeno y vanadio con una pureza alta del 90 %. En la mayoría de casos, las soluciones de lixiviación de catalizadores agotados usando ácidos o sales contienen altas concentraciones de molibdeno y relativamente bajas concentraciones de vanadio. Sin embargo la pureza del producto de molibdeno obtenido mediante intercambio iónico en muchos casos no puede cumplir con el requisito de mercado si la concentración de vanadio es superior a 0,1 g/L en la solución (Zeng y Cheng, 2009, p. 12).

2. PARTE EXPERIMENTAL

El objetivo del presente trabajo es recuperar níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC). La muestra fue recolectada de contenedores ubicados en el galpón de desechos de la Refinería de Esmeraldas, aquí se dispone de un promedio de 2 toneladas diarias de catalizador agotado. En la Figura 2.1 se presentan los diferentes métodos que se aplicaron para la obtención de los metales de interés.

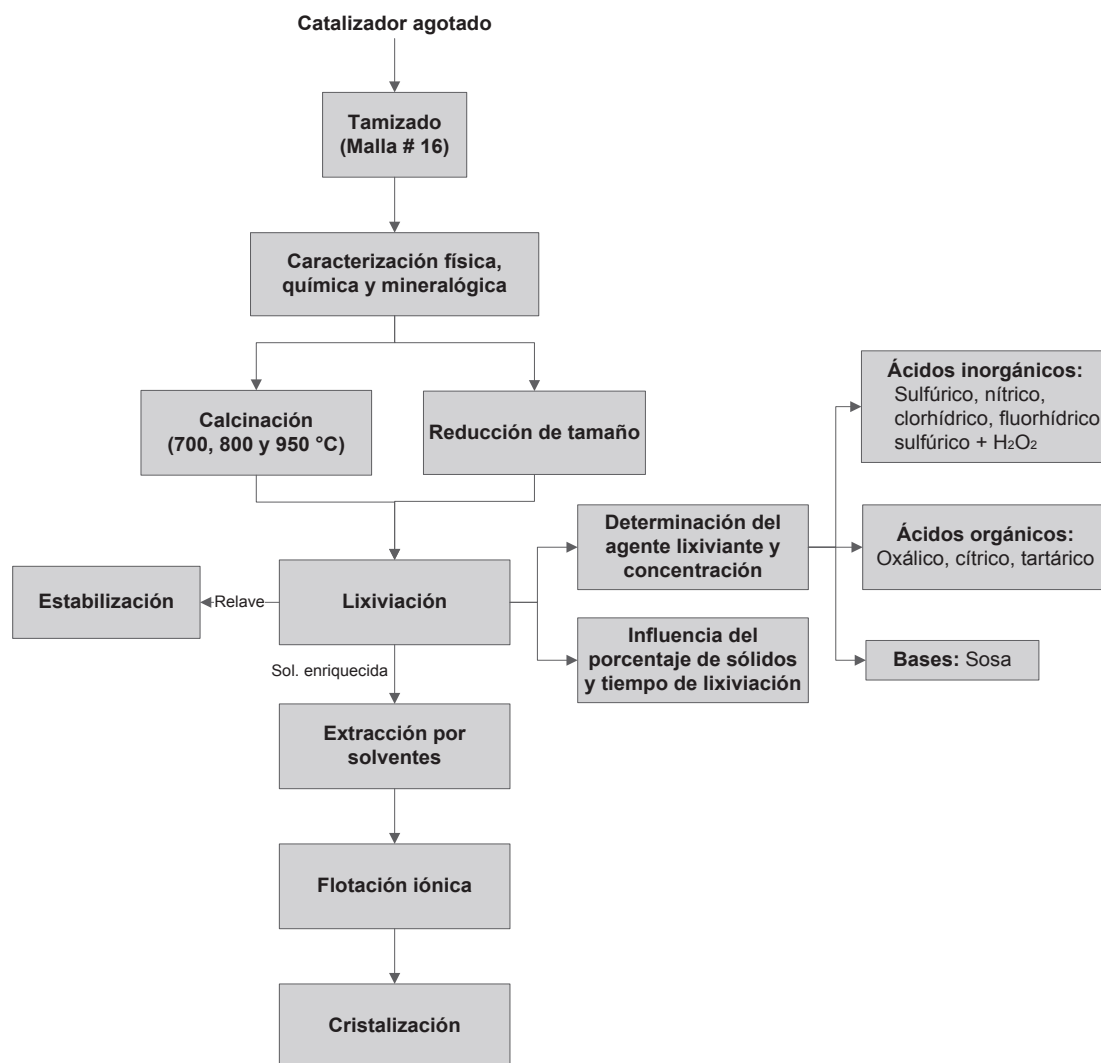


Figura 2.1. Esquema de los métodos de aplicación para la obtención de los metales de interés

Una vez obtenidos los mejores resultados para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno a escala de laboratorio, se definió el diagrama de flujo que permita alcanzar la recuperación óptima para diseñar el proceso con capacidad de 2 toneladas diarias.

Con base en los balances de masa y energía se realizó los diagramas del proceso (BFD, PFD), se seleccionaron los equipos necesarios y su distribución, y se calculó el requerimiento de servicios industriales. Adicionalmente, se evaluó la factibilidad económica del diseño del proceso.

Los indicadores económicos que se utilizaron fueron la tasa interna de retorno (TIR) y el valor actual neto (VAN), por lo que fue necesario construir el flujo de caja del proyecto con base en la inversión total que incluye los costos de materia prima, insumos, equipos, costos fijos, costos variables, y los ingresos por la venta de los metales.

2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR AGOTADO DE LA UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)

Previo a la caracterización física, química y mineralógica, el catalizador agotado se sometió a un tamizado (malla N° 16) con el objeto de separar los materiales de mayor tamaño, que corresponden a piedras e impurezas, del material de interés.

2.1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL CATALIZADOR AGOTADO

Para determinar las propiedades físicas del catalizador agotado se realizaron ensayos de granulometría, densidad y análisis BET. Los procedimientos se muestran a continuación.

2.1.1.1 Análisis granulométrico del catalizador agotado

Se llevó a cabo un análisis granulométrico mediante la metodología estandarizada con tamices Tyler siguiendo la norma ASTM C136-05. El catalizador agotado se sometió a una separación mecánica por medio de una serie de tamices compuestos por mallas estándar ajustadas a un vibrotamiz ATM ARROW. Se colocó en el primer tamiz de la serie 300 g de catalizador y se encendió el vibrotamiz durante 15 minutos. Al final se pesó la cantidad de catalizador retenida en cada tamiz.

Con estos valores se realizó los cálculos correspondientes para obtener la curva granulométrica y determinar el d_{80} . En la Tabla 2.1 se muestran los datos la serie de tamices que se usó en este ensayo.

Tabla 2.1. Serie de tamices utilizados para el análisis granulométrico del catalizador agotado

Malla #	Abertura (um)
20	850
30	600
40	425
50	300
60	250
70	212
80	180
100	150
150	106
200	75
270	53
325	45
400	38

Las condiciones de operación del ensayo, las curvas granulométricas y los cálculos realizados para la determinación el d_{80} se muestran en el Anexo I.

2.1.1.2 Determinación de la densidad aparente del catalizador agotado

Para determinar la densidad aparente del catalizador agotado, se utilizó una probeta de 50 mL y se pesó en una balanza analítica SARTORIUS TE1245, se colocó una cantidad de muestra hasta alcanzar un volumen de 20 mL, se registró el peso y se dividió este para el volumen alcanzado en la probeta obteniendo la densidad aparente. Los detalles del ensayo se indican en el Anexo I.

2.1.1.3 Determinación de la densidad real del catalizador agotado

Para este ensayo se usó la Norma INEN NTE 0856:2010 (método del picnómetro). En una balanza analítica SARTORIUS TE1245, se pesó el picnómetro vacío (W_p), se colocó un gramo de catalizador agotado y se anotó su peso (W_{p+m}). Se llenó el picnómetro con agua destilada y se registró el peso (W_{p+m+a}). Se vació el picnómetro y se llenó con agua destilada para obtener el peso (W_{p+a}). Con los valores registrados se realizaron los cálculos respectivos para determinar la densidad real, los mismos que muestran en el Anexo I.

2.1.1.4 Determinación del área superficial, tamaño de poro, porosidad y la distribución del tamaño de poro

Para este análisis se prepararon 2 muestras: catalizador agotado a 106 μm y catalizador virgen. Se usó el equipo de isothermas de adsorción BET Quantachrome para desgasificar durante 3 horas las muestras con nitrógeno seco como gas de medición.

2.1.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL CATALIZADOR AGOTADO

Para establecer las propiedades químicas del catalizador agotado se utilizó microscopia electrónica de barrido (Tescan-Vega) y espectroscopía de rayos X por

dispersión de energía (EDX) Quantax (Bruker). Además la composición química elemental se determinó mediante absorción atómica (A. Analyst 300) y la caracterización toxicológica (TCLP) mediante el procedimiento EPA 1311.

2.1.2.1 Determinación de la composición química del catalizador agotado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

Este análisis se realizó en el microscopio electrónico de barrido MEB-EDX Tescan con analizador de rayos X Quantax (Bruker), con el fin de determinar la composición química elemental semi-cuantitativa del catalizador agotado. La muestra se preparó tomando una cantidad muy pequeña de catalizador que se pulió y se introdujo en alcohol metílico. Una vez que la muestra se secó, se realizó el escaneo de la misma.

2.1.2.2 Determinación de la composición química elemental del catalizador agotado

Para determinar la composición química elemental del catalizador agotado se realizó una disgregación ácida en microondas: se pesó 0,1 g de muestra en un reactor de teflón, se añadió 3 mL de ácido nítrico y 3 mL de ácido fluorhídrico, se introdujo en el microondas durante 2,5 minutos a potencia media, y luego se enfrió durante 20 minutos. Se añadió 5 mL de ácido clorhídrico, se introdujo en el microondas durante 2,5 minutos a potencia media, y posteriormente se enfrió durante 20 minutos.

La muestra disgregada se aforó en un balón de 100 mL usando agua destilada y se analizó el contenido de níquel, vanadio, molibdeno y titanio por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo AAnalyst 300 marca Perkin Elmer.

2.1.2.3 Test TCLP del catalizador agotado

Para determinar la toxicidad del catalizador agotado se siguió la metodología establecida por la norma EPA 1311. En un vaso de precipitación se colocó 10 g de muestra y se agregó 200 mL de agua destilada para tener una pulpa con relación sólido-líquido 1:20, se midió el pH y usando una solución de ácido acético al 20 % se reguló hasta llegar a un valor de 4. Se agitó la muestra durante 24 horas y se analizó el extracto obtenido mediante espectrofotometría de absorción atómica en un equipo AAnalyst 300 marca Perkin Elmer para determinar la concentración de los metales pesados considerados como tóxicos en concentraciones reducidas: Ag, As, Cd, Cr, Hg, Pb, Se.

2.1.3 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR AGOTADO

Este análisis se realizó usando un difractómetro de rayos X modelo D8 Advance (Bruker). Se trituraron 2 g de muestra en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla completamente pulverizada, la muestra se colocó en un porta muestras tratando de que quede una capa superficial plana y se situó en el equipo de difracción de rayos X. Se analizó la muestra cualitativamente usando el programa Diffrac Plus.

2.2 EVALUACIÓN MEDIANTE PRUEBAS HIDROMETALÚRGICAS DE LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL, VANADIO Y MOLIBDENO DEL CATALIZADOR AGOTADO

Con el catalizador agotado caracterizado se realizaron los ensayos de lixiviación, se usaron ácidos orgánicos (oxálico, cítrico, tartárico), ácidos inorgánicos (sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, nítrico) y bases (hidróxido de sodio y peróxido

de hidrógeno). Se variaron algunas condiciones como: concentración del agente lixivante, tamaño de partícula, material sometido a un tratamiento térmico previo (calcinación del catalizador agotado a 700, 800 y 950 °C), porcentaje de sólidos y tiempo. Todo esto se realizó con el fin de analizar la variación del porcentaje de recuperación de los metales de interés: níquel, vanadio y molibdeno.

2.2.1 INFLUENCIA DEL AGENTE LIXIVIANTE EN LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DEL CATALIZADOR AGOTADO

Se realizaron ensayos variando el agente lixivante, se trabajó con ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos y bases a diferentes concentraciones (50, 100 y 150 g/L), con un porcentaje de sólidos del 1 % y un volumen de solución de 100 mL. Se aumentó la concentración del mejor agente lixivante.

2.2.1.1 Lixiviaciones con ácidos orgánicos a diferentes concentraciones

Para estos ensayos se utilizaron: ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) y ácido tartárico ($C_6H_4O_6$). Se prepararon soluciones de 100 mL de volumen en concentraciones de 50, 100 y 150 g/L, con 1 % de sólidos (1 g de catalizador agotado en 100 mL de solución). A continuación se indica cómo se procedió para realizar estos ensayos:

- Se prepararon soluciones de 100 mL de volumen con cada agente lixivante a las diferentes concentraciones en erlenmeyers de 250 mL.
- En cada solución preparada se colocó 1 gramo de catalizador agotado para tener una pulpa con 1 % de sólidos.
- Las pulpas formadas se agitaron durante 24 horas, usando agitadores magnéticos a una velocidad de 750 rpm en una plancha.
- Una vez transcurrido el tiempo de agitación se filtró la pulpa usando papel filtro cualitativo, obteniéndose una solución fuerte y una torta.

- La torta fue lavada y filtrada nuevamente, usando 50 mL de agua destilada, obteniéndose una solución débil o solución de lavado.
- Los volúmenes de las soluciones fuerte y débil se registraron y se analizaron los contenidos de níquel, vanadio y molibdeno usando espectrofotometría de absorción atómica en un equipo AAnalyst 300 marca Perkin Elmer.
- La torta se secó en una estufa MEMMERT a 100 °C durante 8 horas y se pesó en una balanza analítica SARTORIUS TE1245.
- La torta seca fue disgregada ácidamente siguiendo el procedimiento indicado en la sección 2.1.2.2 para analizar su contenido.
- Con los valores de concentración de los metales presentes en la solución fuerte, de lavado y la torta se realizó un balance metalúrgico para analizar la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno.

En la Tabla 2.2 se muestran las condiciones de trabajo de los ensayos realizados usando ácidos orgánicos.

Tabla 2.2. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando ácidos orgánicos

Agente lixiviante	Ácido oxálico	Ácido cítrico	Ácido tartárico
Concentración del agente lixiviante (g/L)	50, 100 y 150	50, 100 y 150	50, 100 y 150
Porcentaje de sólidos	1 %		
Volumen de solución	100 mL		
Tipo de muestra	Catalizador agotado (106 µm)		
Cantidad de muestra	1 g		
Temperatura de lixiviación	22 °C		
Velocidad de agitación	750 rpm		

2.2.1.2 Lixiviaciones con ácidos inorgánicos a diferentes concentraciones

En la Tabla 2.3 se muestran las condiciones de trabajo de los ensayos realizados usando ácidos inorgánicos.

Tabla 2.3. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Agente lixiviante	Ácido sulfúrico	Ácido nítrico	Ácido fluorhídrico	Ácido clorhídrico	Ácido sulfúrico ₍₁₎ + Peróxido de hidrógeno ₍₂₎
Concentración del agente lixiviante (g/L)	50	50	50	150	150 ₍₁₎ + 10 ₍₂₎
	100	100	100		200 ₍₁₎ + 10 ₍₂₎
	150	150	150		250 ₍₁₎ + 10 ₍₂₎
Porcentaje de sólidos	1 %				
Volumen de solución	100 mL				
Tipo de muestra	Catalizador agotado (106 µm)				
Cantidad de muestra	1 g				
Velocidad	750 rpm				

Para estos ensayos se utilizaron: ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido fluorhídrico (HF) y ácido clorhídrico (HCl). Se prepararon soluciones de 100 mL de volumen en concentraciones de 50, 100 y 150 g/L, con 1 % de sólidos (1 g de catalizador agotado en 100 mL de solución), para realizar estos ensayos se procedió como se indica en la sección 2.2.1.1

2.2.1.3 Lixiviaciones con bases a diferentes concentraciones

Para estos ensayos se utilizó hidróxido de sodio (NaOH). Se preparó soluciones de 100 mL de volumen en concentraciones de 50, 100 y 150 g/L, con 1 % de sólidos (1 g de catalizador agotado en 100 mL de solución).

Para realizar estos ensayos se procedió como se indica en la sección 2.2.1.1.

En la Tabla 2.4 se muestran las condiciones de trabajo de los ensayos realizados usando hidróxido de sodio.

Tabla 2.4. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando hidróxido de sodio

Agente lixivante	Hidróxido de sodio
Concentración del agente lixivante (g/L)	50, 100 y 150
Porcentaje de sólidos	1 %
Volumen de solución	100 mL
Tipo de muestra	Catalizador agotado (106 μm)
Cantidad de muestra	1 g
Temperatura de lixiviación	22 °C
Velocidad de agitación	750 rpm

2.2.2 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DEL CATALIZADOR AGOTADO

Para evaluar la influencia que tiene el tamaño de partícula se realizaron 2 ensayos, usando como agentes lixiviantes ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico con el catalizador agotado a 106 μm y < 30 μm (pulverizado), el procedimiento seguido para realizar estos ensayos fue el mismo que se muestra en la sección 2.2.1.1.

En la Tabla 2.5 se muestran las condiciones de trabajo de los ensayos realizados.

Tabla 2.5. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando ácido fluorhídrico y sulfúrico

Agente lixivante	Ácido sulfúrico	Ácido fluorhídrico
Concentración del agente lixivante (g/L)	150	150
Porcentaje de sólidos	1 %	
Volumen de solución	100 mL	
Tipo de muestra	Catalizador agotado (106 μm) Catalizador pulverizado (< 30 μm)	
Cantidad de muestra	1 g	
Temperatura de lixiviación	22 °C	
Velocidad de agitación	750 rpm	

2.2.3 INFLUENCIA DEL CATALIZADOR AGOTADO CALCINADO A DIFERENTES TEMPERATURAS EN LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Se realizaron ensayos de lixiviación con ácido sulfúrico usando el catalizador agotado sometido a un tratamiento térmico previo: calcinación a 3 temperaturas. La calcinación se realizó con el objetivo de eliminar el material volátil y carbonáceo para favorecer la lixiviación de los metales níquel, vanadio y molibdeno.

2.2.3.1 Calcinación del catalizador agotado

Para realizar la calcinación del catalizador agotado se siguió el procedimiento mostrado a continuación:

- Se encendió la mufla hasta alcanzar la temperatura requerida (700, 800 y 950 °C).
- En un crisol de arcilla se pesó 100 g de catalizador agotado.
- El crisol se introdujo en la mufla cuando se alcanzó la temperatura deseada durante dos horas.
- Al finalizar las dos horas, el crisol fue sacado de la mufla y colocado en un desecador durante una hora.
- Se pesó el catalizador agotado calcinado para poder determinar la pérdida del material orgánico.
- Se realizó una disgregación ácida en microondas y se analizó su contenido mediante espectrofotometría de absorción atómica como se indica en la sección 2.1.2.2.

2.2.3.2 Lixiviación del catalizador agotado calcinado usando ácido sulfúrico

Se realizaron ensayos de lixiviación con el catalizador agotado calcinado, preparando volúmenes de solución de 100 mL con cada agente lixivante a diferente concentración siguiendo el procedimiento mostrado en la sección 2.1.2.2.

2.2.4 INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE SÓLIDOS EN LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DEL CATALIZADOR AGOTADO

Se realizaron ensayos de lixiviación usando ácido sulfúrico como agente lixivante, se trabajó con un volumen de solución de 100 mL y con diferentes porcentajes de sólidos: 10, 15, 30 y 40 %. Se siguió el procedimiento indicado en la sección 2.2.1.1 tomando en cuenta el nuevo porcentaje de sólidos con el que se trabajó en estos ensayos.

En la Tabla 2.6 se indican las condiciones de trabajo con las que se realizaron estos ensayos.

Tabla 2.6. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando ácido sulfúrico y variando el porcentaje de sólidos

Agente lixivante	Ácido sulfúrico
Concentración del agente lixivante (g/L)	250
Porcentaje de sólidos	10, 15, 30 y 40 (%)
Volumen de solución	100 mL
Tipo de muestra	Catalizador agotado
Cantidad de muestra	10, 15, 30 y 40 (g)
Temperatura de lixiviación	22 °C
Velocidad de agitación	750 rpm

2.2.5 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO ÓPTIMO DE LIXIVIACIÓN EN LOS ENSAYOS REALIZADOS USANDO ÁCIDO SULFÚRICO

Estos ensayos se realizaron con el fin de determinar el tiempo óptimo de lixiviación. Los ensayos se realizaron durante tiempos diferentes: 0,5; 1; 2; 3; 6 y 12 (h). Para esto se prepararon 6 volúmenes de solución de 50 mL cada uno para conocer la cinética de lixiviación, siguiendo el procedimiento ya indicado en la sección 2.2.1.1 tomando en cuenta que en estos ensayos se trabajará con un volumen de solución y porcentaje de sólidos diferentes.

2.2.6 RECUPERACIÓN DE LOS METALES DE INTERÉS DE LOS LICORES LIXIVIADOS DEL CATALIZADOR AGOTADO MEDIANTE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES, FLOTACIÓN IÓNICA Y CRISTALIZACIÓN

De los ensayos de lixiviación realizados a las condiciones óptimas determinadas previamente, se obtiene una solución donde se encuentran disueltos los metales de interés. La extracción por solventes y flotación iónica son operaciones más efectivas y económicas para purificar, concentrar y separar metales valiosos que se encuentran en las soluciones producto de la lixiviación.

2.2.6.1 Extracción por solventes

En un vaso de precipitación se diluyó el agente extractante tributil fosfato también conocido como TBP, encargado de extraer el molibdeno, en heptano. Esta mezcla se añadió a la solución enriquecida en un erlenmeyer de 250 mL, mismo que se colocó en una plancha de agitación durante 20 minutos. La mezcla resultante de la agitación se dejó en reposo durante unos minutos en un embudo de separación para obtener la fase orgánica y la fase acuosa. La fase superior es la que corresponderá a la fase orgánica, esta pasará a otro erlenmeyer para su purificación, usando una solución de ácido clorhídrico (0,1 mol/L) se separará el

agente extractante (TBP) del metal de interés. En la Tabla 2.7 se muestran las condiciones de trabajo de este ensayo.

Tabla 2.7. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de extracción por solventes.

Agente extractante	Tributil fosfato (TBP)
Concentración del agente extractante (mol/L)	0,1; 0,5; 1; 3
Relación A/O	1
Volumen de solución enriquecida	100 mL
Agente purificador (mol/L)	0,1
Velocidad de agitación	750 rpm
Tiempo de residencia (h)	0,33

2.2.6.2 Flotación iónica

El níquel y el vanadio se encontraban presentes en la fase acuosa obtenida de los ensayos de extracción por solventes, mismos que se separaron mediante flotación iónica. Se usó una celda DENVER de 1 litro de capacidad, se colocó la solución acuosa (1 litro), como reactivo colector se añadió etilxantato de sodio (EXNa) al 5 % y como espumante aceite de pino al 100 %. Primero se realizó la etapa del acondicionamiento durante 5 minutos a 900 RPM y se midió el pH. Después empezó la etapa de flotación que también duró 5 minutos, se inyectó aire y se aumentó la velocidad de agitación hasta 1300 RPM, en una bandeja se recogió el concentrado.

Se midió la cantidad de solución que quedó en la celda y se añadió nuevamente los reactivos colectores y espumantes, se repitió el mismo procedimiento de acondicionamiento y flotación 4 veces. En cada ensayo se tomó una alícuota de 15 mL de la solución que queda en la celda y se analizó su contenido mediante absorción atómica.

En la Tabla 2.8 se indican las condiciones de operación de los ensayos realizados

Tabla 2.8. Condiciones de trabajo empleadas en los ensayos de flotación iónica.

Concentración del colector EXNa (%)	5, 10
Consumo del colector EXNa (g/ton)	150, 300
Concentración del espumante aceite de pino (g/ton)	30
Volumen de solución enriquecida inicial	1000 mL
Agente purificador (mol/L)	0,1
Velocidad de agitación en el acondicionamiento	900 rpm
Velocidad de agitación en la flotación	1300 rpm

2.2.6.3 Cristalización del producto

Se cristalizaron las soluciones obtenidas durante los ensayos de extracción por solventes (solución orgánica) y flotación iónica (concentrado y relave) mediante evaporación. Se usó una mufla a una temperatura de 110 °C.

El producto obtenido de cada solución se analizó por difracción de rayos X y absorción atómica.

2.2.7 ESTABILIZACIÓN DE LA TORTA OBTENIDA EN LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

La torta que se obtuvo en los ensayos de lixiviación se estabilizó mediante encapsulamiento en hormigón para inmovilizar los componentes tóxicos de los sólidos residuales. Se realizaron mezclas para obtener hormigón convencional usando el método ACI 211.1.

Se prepararon probetas con porcentajes de sustitución de cemento por la torta lixiviada de 10 y 20 %. Para la evaluación del hormigón se realizaron ensayos de resistencia a la compresión a los 7 y 28 días según la norma NTE INEN 1573 (2010).

2.3 DISEÑO DEL PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL, VANADIO Y MOLIBDENO A PARTIR DEL CATALIZADOR AGOTADO

A partir de las mejores condiciones obtenidas en los ensayos de lixiviación, extracción por solventes y flotación iónica para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno a escala de laboratorio, se definió el diagrama de flujo del proceso para una capacidad de 2 toneladas diarias de catalizador agotado. Se realizaron los balances de masa y energía del proceso, se escogieron los equipos necesarios para cada operación unitaria, la distribución de los equipos en planta y el requerimiento de servicios industriales. Se realizó un análisis económico del proceso determinando los indicadores económicos como la tasa interna de retorno (TIR) y el valor actual neto (VAN), para lo que fue necesario construir el flujo de caja del proyecto basándose en la inversión total que incluyó los costos de materia prima, insumos, equipos, costos fijos, costos variables y los ingresos por la venta de los metales obtenidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se detallan todos los resultados obtenidos después de realizar la caracterización física, química y mineralógica del catalizador agotado y los ensayos hidrometalúrgicos necesarios para recuperar níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado de la unidad de Cracking Catalítico Fluidizado (FCC). Se presenta el diagrama de flujo que establece el proceso de recuperación óptimo para diseñarla planta con capacidad de 2 toneladas diarias.

Además, se muestra el análisis realizado para determinar la factibilidad técnico-económica del proceso de recuperación de metales, basándose en los indicadores económicos como son la tasa interna de retorno (TIR) y el valor actual neto (VAN), obtenidos al construir el flujo de caja del proyecto.

3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR AGOTADO

En la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) de la Refinería Esmeraldas se usa un catalizador con el fin de que las reacciones de craqueo tengan lugar a bajas presiones y temperaturas produciendo una gasolina de alto octanaje, gases de craqueo más estables y menores rendimientos de productos pesados indeseables.

El número de veces que el catalizador puede ser regenerado es limitado, por ello se convierte en un residuo al quedar desactivado y envenenado.

En la Figura 3.1 se muestra el catalizador agotado usado en este trabajo para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno.

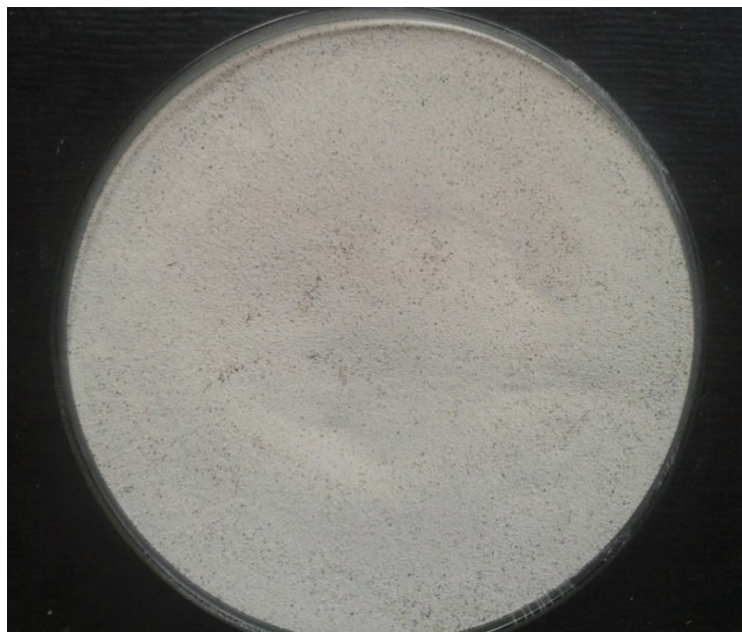


Figura 3.1. Catalizador agotado de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) de la Refinería Esmeraldas

3.1.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL CATALIZADOR AGOTADO

3.1.1.1 Análisis granulométrico, densidad real y aparente del catalizador agotado

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos al realizar los ensayos de granulometría, densidad real y aparente descritos en la sección 2.1.1.

Tabla 3.1. Propiedades físicas del catalizador agotado.

Propiedad física	Valor
Granulometría d_{80} (μm)	106
Densidad real (g/cm^3)	1,01
Densidad aparente (g/cm^3)	0,95

La distribución del tamaño de partículas es de fundamental importancia para catalizadores que trabajan en régimen fluidizado. Teóricamente el catalizador

ideal sería aquel que no tuviera partículas menores que 20 μm , un 10 % entre 20 y 40 μm y ninguna partícula arriba de 105 μm , pero esto no sucede en la realidad ya que la mayoría de catalizadores frescos se encuentran en un rango de 40-150 μm (Sadeghbeige, 2000, p. 100).

El valor obtenido al realizar la granulometría (d_{80}), indica que el 80 % del catalizador agotado presenta un tamaño de partícula menor a 106 μm , valor que se encuentra dentro del rango aceptable. Las gráficas y los cálculos realizados se presentan en el Anexo I.

La densidad aparente del catalizador es una propiedad física muy importante ya que está relacionada con la fluidización y circulación del mismo dentro del reactor, se tiene un rango de densidades limitado dentro del cual el catalizador se mantiene fluidizado. La densidad aparente considera los espacios entre las partículas, siendo por tanto menor que la densidad de la propia partícula, es decir, que la densidad real (Sadeghbeige, 2000, p. 106). Los valores de densidad aparente y real del catalizador obtenidos experimentalmente son 0,95 y 1,01 g/cm^3 respectivamente.

3.1.1.2 Determinación del área superficial, tamaño de poro, porosidad y la distribución del tamaño de poro

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados del área superficial, tamaño y volumen de poro, obtenidos al realizar el análisis BET a las muestras de catalizador virgen y agotado.

Tabla 3.2. Resultados del análisis BET de las muestras de catalizador virgen y agotado

Muestra	Área superficial (m^2/g)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)
Catalizador virgen	204,80	8,00	0,10
Catalizador agotado	187,10	7,90	0,08

El catalizador virgen tiene un área superficial de 204,8 m²/g, mientras que el catalizador agotado tiene un área menor de 187,1 m²/g, esto se debe a la formación del coque y el depósito de metales contaminantes en el catalizador durante el proceso de craqueo. Según trabajos realizados por Mitchell, Hoffman y Moore (2003), se conoce que un catalizador virgen debe tener un área específica entre 200 y 400 m²/g, por lo tanto el valor que se obtuvo al realizar el ensayo si se encuentra dentro de este rango. El tamaño y volumen de poro del catalizador virgen son 8,0 Å y 0,10 cm³/g respectivamente, mientras que el caso del catalizador agotado, estos valores resultan ligeramente menores siendo 7,9 Å y 0,08 cm³/g. Estas propiedades del catalizador son de gran importancia ya que a través de los poros las moléculas de hidrocarburos alcanzan los sitios ácidos donde se producen las reacciones de craqueo.

3.1.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL CATALIZADOR VIRGEN Y AGOTADO

En la Tabla 3.3 se presenta la composición química del catalizador agotado y virgen, los cuales previamente fueron pulverizados.

Tabla 3.3. Composición química del catalizador agotado y virgen

Elemento	Símbolo	Valor	
		Catalizador agotado	Catalizador virgen
Aluminio	Al	30,4 %	32,0 %
Silicio	Si	29,7 %	30,0 %
Lantano	La	2,3 %	2,5 %
Vanadio	V	2,2 %	< 0,1 %
Molibdeno	Mo	1,6 %	1,5 %
Titanio	Ti	1,4 %	1,4 %
Níquel	Ni	1,2 %	< 0,1 %
Hierro	Fe	1,1 %	----
Plomo	Pb	20,0 mg/kg	----
Mercurio	Hg	15,0 mg/kg	----

Los porcentajes en peso de aluminio y silicio fueron los más altos según se muestra en la Tabla 3.3, esto se debe a que la matriz del catalizador es una masa de sílica (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) en la cual está distribuida la zeolita y los elementos funcionales. El porcentaje de titanio en el catalizador agotado y virgen fue del 1,4 % en peso, probablemente esto se debe a que TiO_2 es usado en la manufactura de catalizador, es decir se encuentra presente en la arcilla empleada durante este proceso.

El porcentaje de vanadio y níquel en el catalizador agotado fue de 2,2 y 1,2 % en peso respectivamente, estos elementos aparecen en el catalizador agotado producto de la contaminación del mismo al tener contacto con la carga (gasóleo), esto se corrobora cuando se observa que en el catalizador virgen la cantidad de estos metales están por debajo del 0,1 %.

Los resultados de los ensayos también se los puede expresar así: 12,3 g de níquel/kg de catalizador, 22,0 g de vanadio/kg de catalizador, 16,0 g de molibdeno/kg de catalizador y 16,9 g de titanio/kg de catalizador. Estos valores son representativos y se encuentran dentro de las concentraciones mínimas requeridas para una recuperación eficiente, tal como se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Concentraciones mínimas requeridas para la recuperación de algunos metales en los concentrados

Metal	Concentración del metal en el concentrado (%)
Aluminio	30,0
Níquel	0,5
Molibdeno	0,5
Vanadio	2,0

(Ulacco, 2000, p. 3)

El catalizador agotado posiblemente tenga otros elementos en su composición que se encuentren en concentraciones bajas, mismos que con este análisis no se pudieron determinar porque el límite de detección de las técnicas usadas es tan solo del 1 %.

3.1.2.1 Test TCLP del catalizador agotado

El test TCLP del catalizador agotado se realizó siguiendo la metodología establecida por la norma EPA 1311. En la Tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos y los límites permisibles de los metales considerados como tóxicos según los estándares U.S EPA 40CFR 261.24 (2003) y la norma de descarga de efluentes al sistema de alcantarillado público, Libro VI, Anexo I del Texto unificado de legislación y saneamiento medioambiental (TULSMA).

Tabla 3.5. Resultados del Test TCLP del extracto lixiviado del catalizador agotado, siguiendo la norma EPA 1311

Elemento	Límite permisible (mg/L)	Composición extracto lixiviado (mg/L)
Arsénico*	5,00	0,10
Bario*	100,00	0,10
Cadmio*	1,00	0,04
Cromo*	5,00	0,09
Mercurio*	0,20	0,55
Plata*	5,00	0,01
Plomo*	0,50	0,80
Selenio*	1,00	0,24
Níquel ¹	2,00	15,10
Vanadio ¹	5,00	28,90
Molibdeno ²	---	7,20

*Estándares U.S EPA 40CFR 261.24 (2003)

¹Sustancia Ministerio del Ambiente, TULSMA, Libro VI, Anexo I

²Metales de interés en el presente trabajo

Las concentraciones de arsénico, bario, cadmio, cromo, plata y selenio del extracto lixiviado del catalizador agotado se encuentran bajo los límites permisibles establecidos por los estándares U.S. EPA 40CFR 261.24 (2003), mientras que el mercurio y el plomo exceden a dichos límites permisibles en 2,7 y 1,6 veces respectivamente. Las concentraciones de níquel y vanadio sobrepasan en 7,5 y 5,7 veces los límites regulados en la norma de descarga de efluentes al sistema de alcantarillado público, presente en Libro VI, Anexo I del Texto

unificado de legislación y saneamiento medioambiental (TULSMA). Como estos metales se consideran peligrosos para el medio ambiente y la salud de los seres humanos, se considera al catalizador agotado como un residuo peligroso.

3.1.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR AGOTADO

La caracterización mineralógica se realizó con el fin de determinar los componentes cristalinos del catalizador agotado. En el Anexo I se presenta el difractograma obtenido, el cual muestra que los picos más altos corresponden al mineral faujasita que representa alrededor del 80 % de la composición total del catalizador agotado. La faujasita es un tipo de zeolita que constituye el componente activo del catalizador y es responsable de formar la red cristalina en el mismo. También se determinó la presencia de caolinita, bohemita y muscovita, estos minerales constituyen la matriz del catalizador donde está distribuida la faujasita. Los picos más pequeños representan a los metales de interés, los mismos que están presentes en forma de sulfuros: millerita, patronita y molibdenita en cantidades pequeñas por debajo del 2 %.

En la Tabla 3.6 se muestran los minerales presentes el catalizador agotado.

Tabla 3.6. Componentes cristalinos presentes en el catalizador agotado

Componente	Fórmula
Faujasita	$(\text{Na,Ca,Mg})_5(\text{Si,Al})_{12}\text{O}_{24} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Bohemita	$\text{AlO}(\text{OH})$
Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$
Millerita	NiS
Patronita	VS_5
Molibdenita	MoS_2
Anatasa	TiO_2

3.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS HIDROMETALÚRGICAS REALIZADAS PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL, VANADIO Y MOLIBDENO DEL CATALIZADOR AGOTADO

3.2.1 INFLUENCIA DEL AGENTE LIXIVIANTE Y SU CONCENTRACIÓN EN LA LIXIVIACIÓN DEL CATALIZADOR AGOTADO

Se realizaron ensayos variando el agente lixiviante y su concentración. Se trabajó con ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos a diferentes concentraciones. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

3.2.1.1 Lixiviaciones con ácidos orgánicos a diferentes concentraciones

En las Figura 3.2, 3.4 y 3.5 se muestran los resultados obtenidos de las recuperaciones de níquel, vanadio, molibdeno y titanio de los ensayos de lixiviación del catalizador agotado usando ácidos orgánicos: oxálico, cítrico y tartárico a diferentes concentraciones: 50, 100 y 150 g/L. Los porcentajes de recuperación de ningún metal están por encima del 50 %. Con la solución de ácido cítrico a 150 g/L se logra la mayor recuperación de níquel (33,5 %), mientras que con la solución de ácido tartárico a 150 g/L se logran las mejores recuperaciones de vanadio, molibdeno y titanio: 16,5 %, 22,6 % y 10,9 % respectivamente.

Se podría seguir trabajando con soluciones más concentradas de los ácidos orgánicos pero esto no es posible debido a que dichas soluciones a altas concentraciones tienden a saturarse y una vez concluida la lixiviación al obtener las soluciones fuertes estas se cristalizan complicando la recuperación de los metales de interés. En los siguientes ensayos se utilizarán ácidos inorgánicos como agentes lixiviantes, debido a que los ácidos orgánicos usados tuvieron baja selectividad por los metales de interés. Los ensayos de lixiviación con ácidos orgánicos se podrían utilizar como una parte de un proceso integral que logre

recuperar totalmente los metales de interés, es decir cuando los residuos de lixiviación aún contengan cantidades considerables de los metales valiosos.

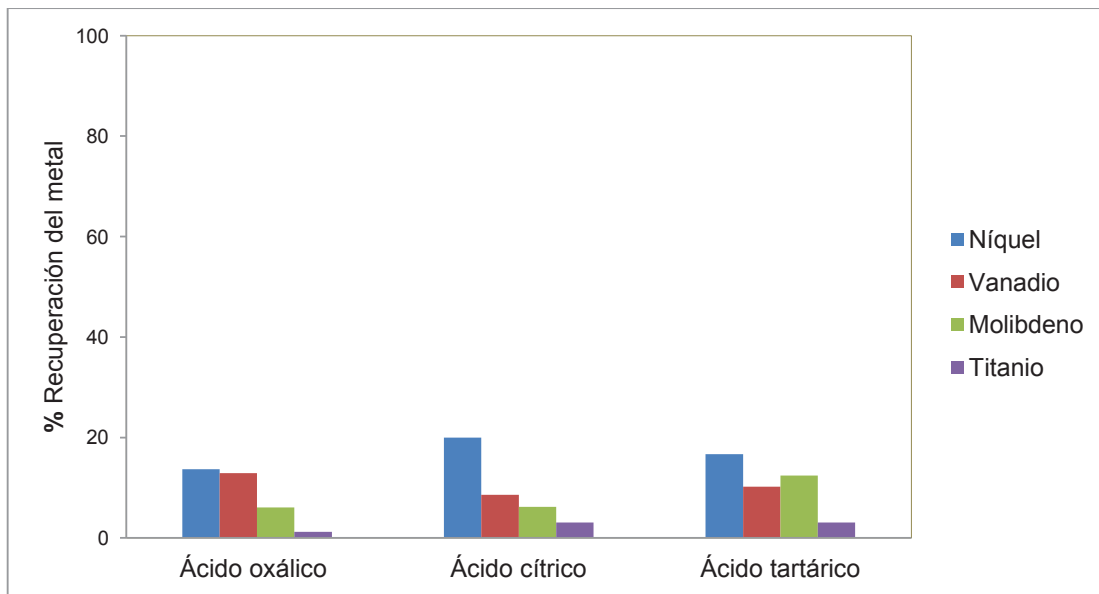


Figura 3.2. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido oxálico, cítrico y tartárico a 50 g/L y 1 % de sólidos

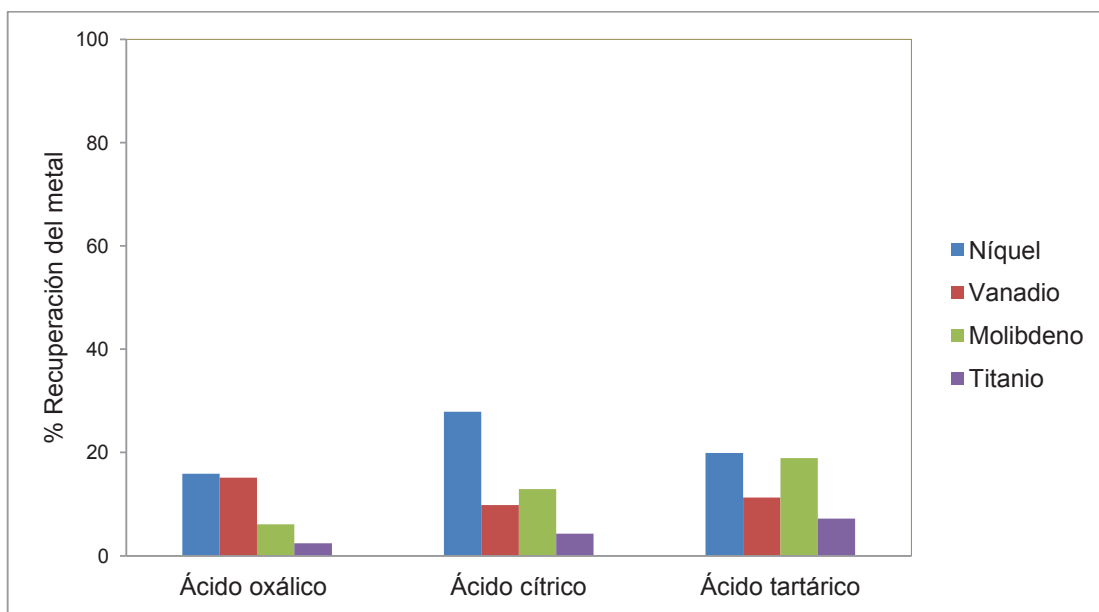


Figura 3.3. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido oxálico, cítrico y tartárico a 100 g/L y 1 % de sólidos

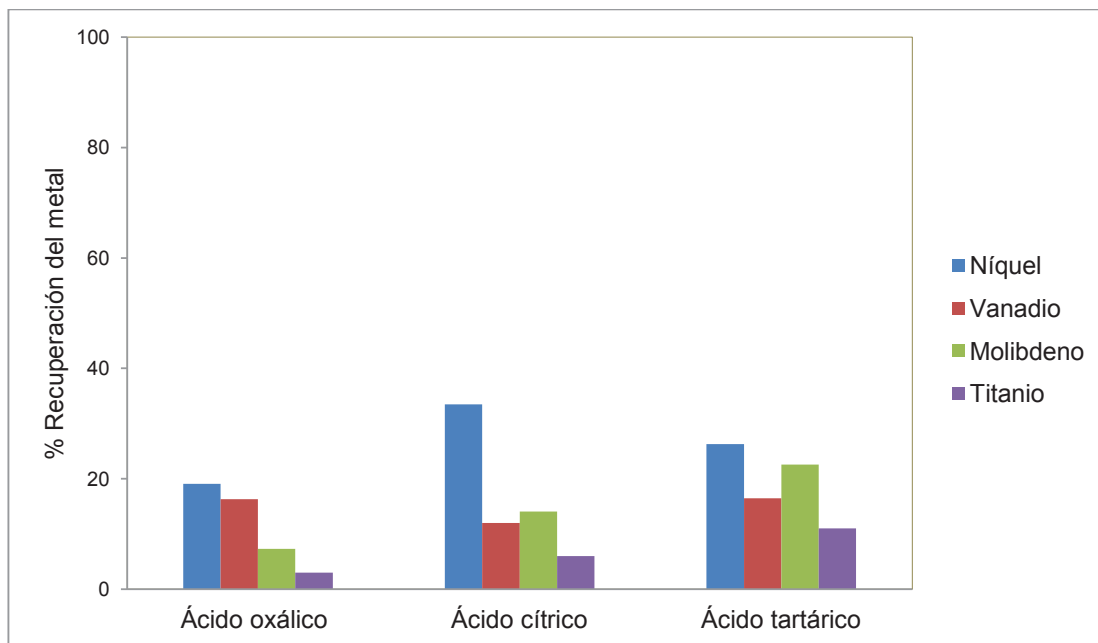


Figura 3.4. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido oxálico, cítrico y tartárico a 150 g/L y 1 % de sólidos

3.2.1.2 Lixiviaciones con ácidos inorgánicos a diferentes concentraciones

A diferencia de los ensayos realizados con los ácidos orgánicos, las Figura 3.5, Figura 3.6 y Figura 3.7 muestran porcentajes de recuperación mayores al 50 %, los ensayos se realizaron con ácido sulfúrico, nítrico y fluorhídrico a 50, 100 y 150 g/L; mientras que con ácido clorhídrico se utilizó una concentración de 150 g/L debido que se recomienda esta concentración en estudios de lixiviación de catalizadores agotados (Banda, Nguyen, Sohn y Lee, 2013, pp. 161-162).

Los resultados mostrados en estas figuras demuestran que las extracciones de los metales de interés: níquel, vanadio, molibdeno y titanio están fuertemente afectadas por la concentración de cada agente lixivante, existe una dependencia directa, es decir a medida que se incrementa la concentración de los agentes lixivantes, aumentan los porcentajes de extracción de cada metal.

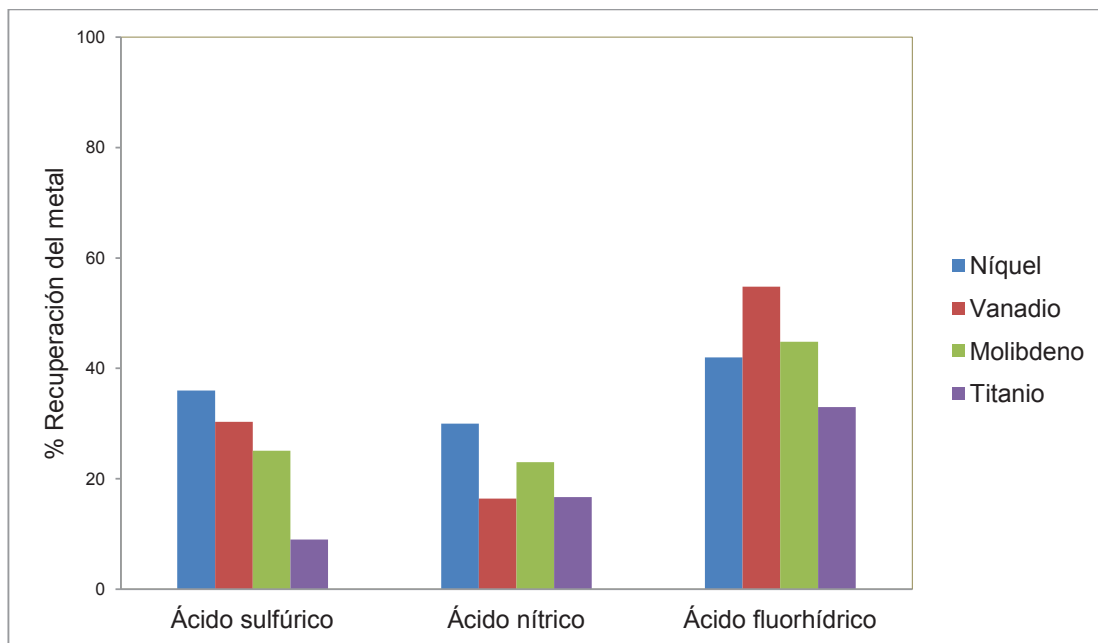


Figura 3.5. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico, nítrico y fluorhídrico a 50 g/L y 1 % de sólidos.

En la Figura 3.5 se presentan los porcentajes de recuperación de los metales de interés, cuando se trabajó con ácido sulfúrico 50 g/L se logró una recuperación de 36 % de níquel, 30 % de vanadio, 25 % de molibdeno y tan solo 9 % de titanio. Con el ácido nítrico a 50 g/L se recuperaron 30 % de níquel, 16 % de vanadio, 23 % de molibdeno y 15 % de titanio. El titanio fue el metal que tuvo la recuperación más pobre al trabajar con ácido sulfúrico y nítrico, pues no posee afinidad con ninguno de estos ácidos usados como agentes lixiviantes.

Se observa que el ácido fluorhídrico es el que posee la mejor afinidad con todos los metales de interés, se obtienen valores altos de recuperación cuando la concentración de la solución es tan solo de 50 g/L: 42 % de níquel, 55 % de vanadio, 45 % de molibdeno y 33 % de titanio.

Los porcentajes de recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio trabajando con ácido sulfúrico, nítrico y fluorhídrico a 100 g/L se muestran en la Figura 3.6.

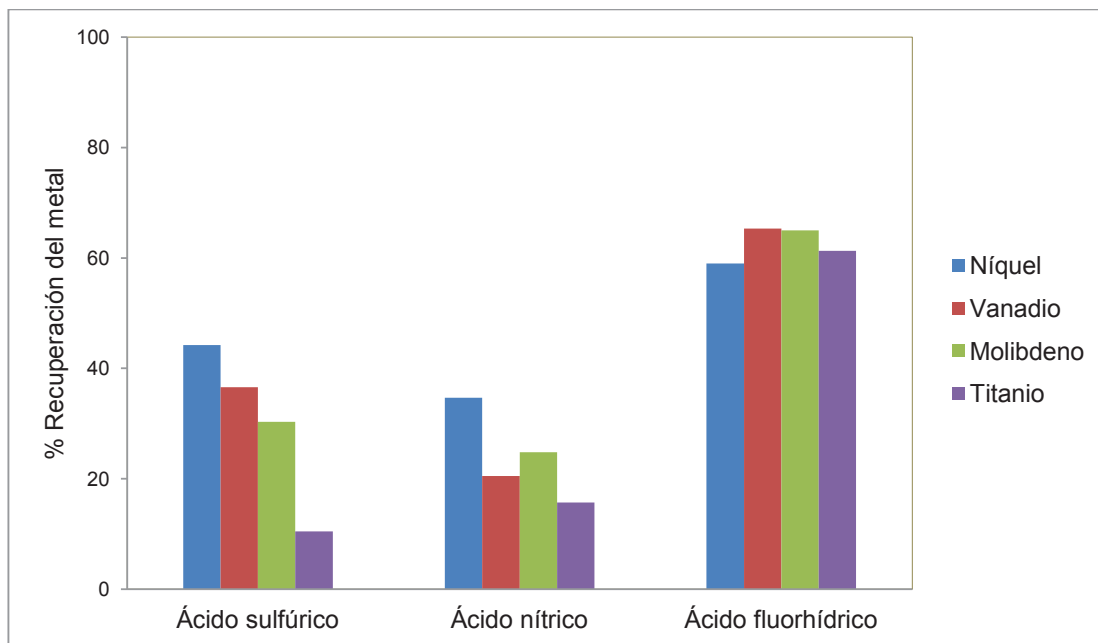


Figura 3.6. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico, nítrico y fluorhídrico a 100 g/L y 1 % de sólidos

En la Figura 3.6 se observa que se lograron extraer el 44 % de níquel, 36 % de vanadio, 30 % de molibdeno cuando se utilizó ácido sulfúrico, mientras que se obtiene el 35 % de níquel, 20 % de vanadio, 24 % de molibdeno al trabajar con ácido nítrico. En los dos ensayos el titanio no alcanza una extracción mayor al 20 %. Con la solución de ácido clorhídrico a 150 g/L se recuperaron elevados porcentajes de molibdeno (61,3 %) y titanio (54,7 %). Trabajando con la solución de ácido fluorhídrico se logra obtener 59,0 % de níquel, 65,3 % de vanadio, 65,0 % de molibdeno y 61,3 % de titanio.

En la Figura 3.7 se presentan las recuperaciones de los metales de interés obtenidas al trabajar con ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fluorhídrico a una concentración de 150 g/L. Con la solución de ácido sulfúrico se recupera una cantidad de níquel del 56,0 %, de vanadio del 50,0 %, de molibdeno del 53,3 % y de titanio del 16,4 %. La máxima recuperación se logra con la solución de ácido fluorhídrico obteniendo los siguientes valores: níquel 88,2 %, vanadio 87,2 %, molibdeno 85,1 % y titanio 88,6 %; estos valores corresponden a los más altos de todos los ensayos realizados usando ácidos orgánicos e inorgánicos.

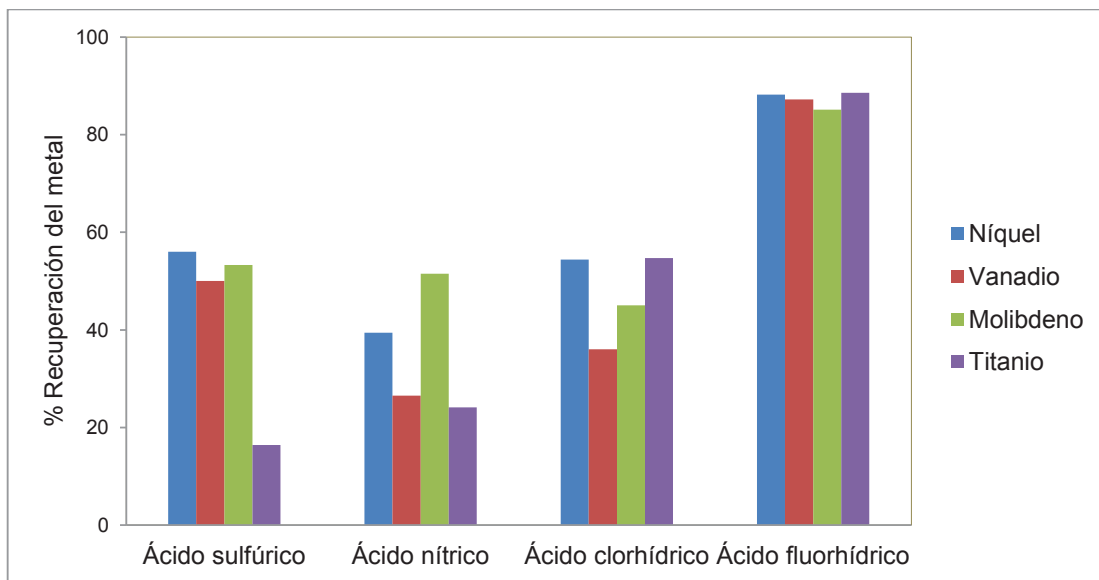


Figura 3.7. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fluorhídrico a 150 g/L y 1 % de sólidos

En la Figura 3.8 se presentan los resultados de la recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio obtenidos al realizar los ensayos de lixiviación usando como agentes lixiviantes ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno.

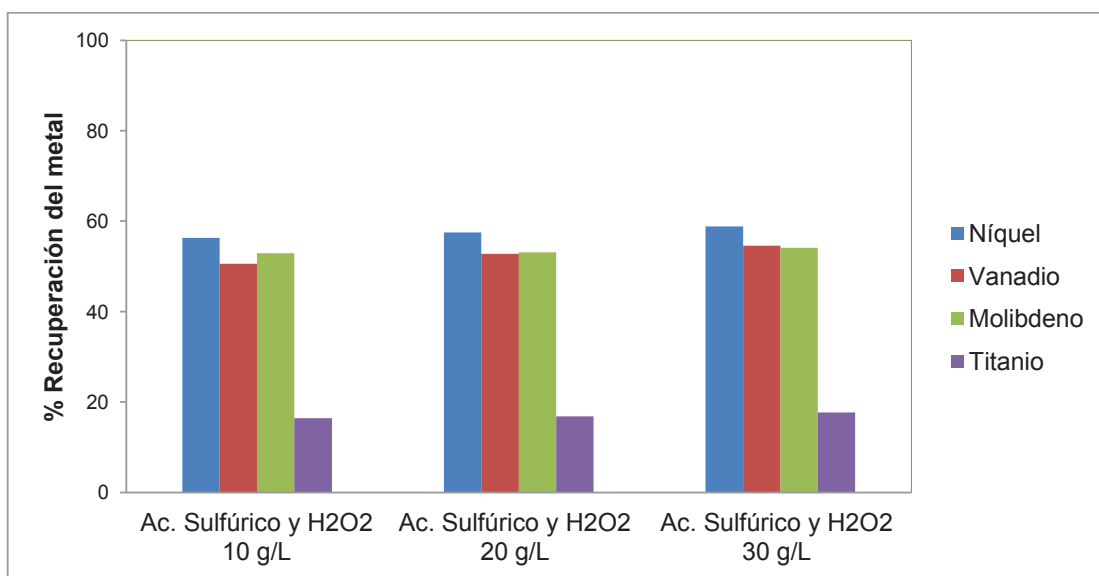


Figura 3.8. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 150 g/L y peróxido de hidrógeno (10, 20 y 30 g/L) y 1 % de sólidos

En estudios realizados por Mishra, Chaudhury, Kim y Ahn (2010) se recomienda realizar ensayos de lixiviación añadiendo peróxido de hidrógeno a diferentes concentraciones: 10, 20 y 30 g/L a soluciones de ácido sulfúrico para aumentar la eficiencia en las extracciones de níquel, vanadio y molibdeno.

Como previamente ya se demostró que los mejores resultados usando ácido sulfúrico fueron a una concentración de 150 g/L, se prepararon nuevas soluciones añadiendo peróxido de hidrógeno, obteniéndose los resultados indicados en la Figura 3.8.

Como se observa en la Figura 3.8 las recuperaciones de los metales de interés son muy parecidas, en todos los casos se tiene un ligero aumento en los valores de tan solo 1 o 2 %. Cuando se añade peróxido de hidrógeno 10 g/L, se logra recuperar 56 % de níquel, 51 % de vanadio, 53 % de molibdeno y 16,4 % de titanio, si se compara estos valores con los obtenidos al realizar el ensayo de lixiviación usando ácido sulfúrico 150 g/L presentados en la Figura 3.8 son similares.

Las mejores recuperaciones se logran añadiendo peróxido de hidrógeno 30 g/L: 59 % de níquel, 54 % de vanadio, 54 % de molibdeno y 18 % de titanio. Sin embargo son valores bajos y no se justifica el uso de este reactivo oxidante.

3.2.1.3 Lixiviaciones con bases a diferentes concentraciones

También se realizaron ensayos de lixiviación con el catalizador agotado usando como agente lixivante una base (hidróxido de sodio).

En la Figura 3.9 se muestran los resultados obtenidos. Se puede apreciar que en los ensayos realizados usando hidróxido de sodio se obtuvieron recuperaciones favorables de níquel y vanadio, con valores de alrededor del 70 % cuando se trabajó a una concentración de 150 g/L. Además las recuperaciones de molibdeno y titanio fueron menores al 30 %.

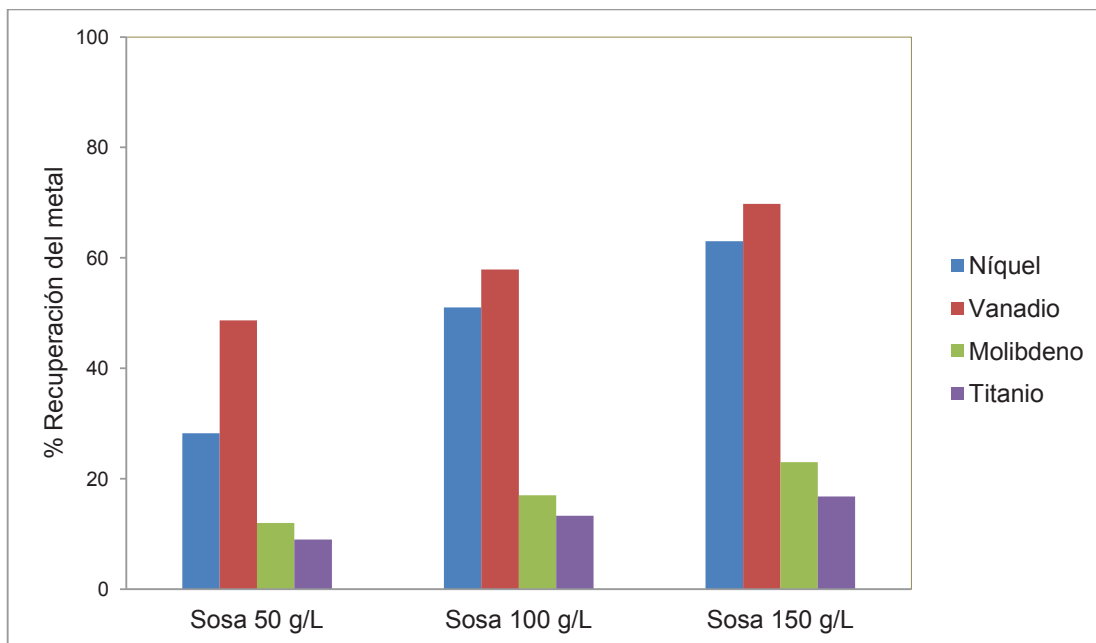


Figura 3.9. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con hidróxido de sodio a 50, 100 y 150 g/L y 1 % de sólidos

El níquel metálico no es soluble en hidróxido de sodio (Vogel, 1974, p. 208) y por lo tanto se deberían haber alcanzado recuperaciones bajas. Sin embargo los resultados mostrados en la Figura 3.9 presentan recuperaciones altas de este metal, esto se logra debido a que el níquel se encuentra en el gasóleo como un complejo metalporfirínico, es decir está asociado a las porfirinas que son un grupo de moléculas orgánicas muy amplio y muy estudiado, por lo tanto al ponerle en contacto con una base se logrará un pH alcalino que favorecerá su disolución (Márquez, Ysambertt y De la Cruz, 1999, pp. 343-344).

Comparando todos los ensayos de lixiviación realizados con ácidos orgánicos, inorgánicos y bases, la mejor recuperación se obtuvo al trabajar con ácido fluorhídrico a una concentración de 150 g/L. Sin embargo se eligió como mejor agente lixivante al ácido sulfúrico, que presentó los mejores resultados de recuperación después del ácido fluorhídrico (HF), ya que su manipulación a nivel de laboratorio e industrial es más fácil que cuando se trabaja con los demás ácidos (HCl, HF y HNO₃), además su costo es económicamente aceptable y presenta una selectividad alta con los metales de interés.

Para aumentar la eficiencia en la recuperación de los metales se trabajó con soluciones de ácido sulfúrico a concentraciones de 200 y 250 g/L. Los resultados se presentan en la Figura 3.10.

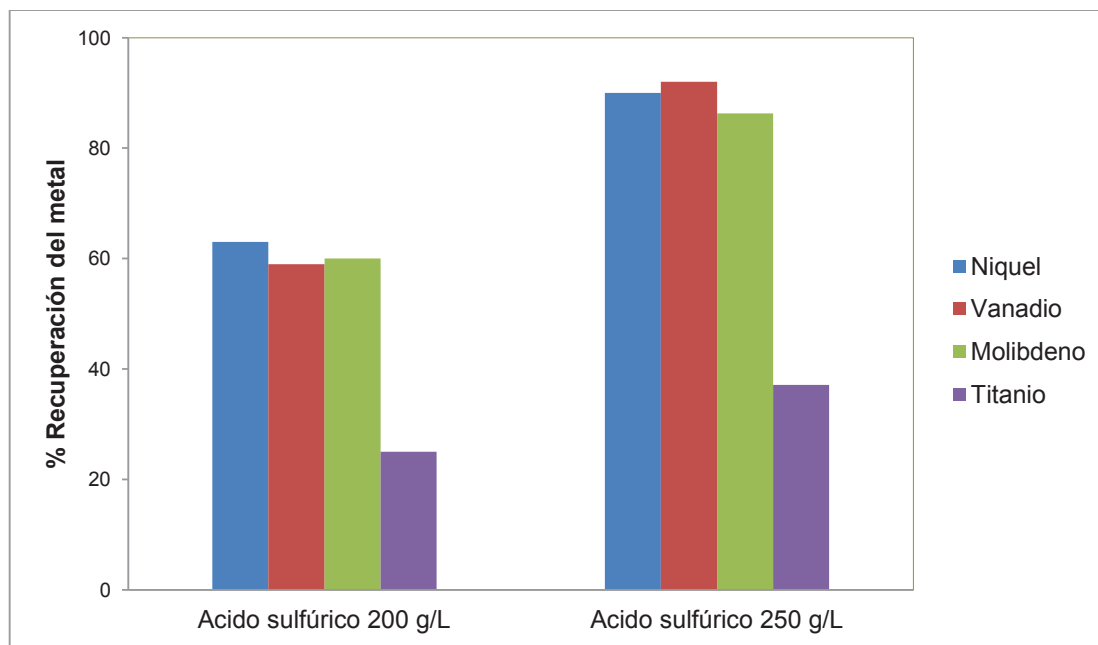


Figura 3.10. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 200 y 250 g/L y 1 % de sólidos.

Las máximas recuperaciones de níquel, vanadio, molibdeno y titanio son: 90 %, 92 %, 86 % y 37 %, respectivamente, esto se logró al trabajar con ácido sulfúrico a 250 g/L y 1 % de sólidos.

3.2.2 EVALUACIÓN DE LA REDUCCIÓN DE TAMAÑO Y LA CALCINACIÓN DEL CATALIZADOR AGOTADO PREVIO A LA LIXIVIACIÓN

3.2.2.1 Influencia del tamaño de partícula en la lixiviación del catalizador agotado FCC

Se analizó la influencia del tamaño de partícula realizando ensayos usando el catalizador agotado a 106 y 30 μm , las dos muestras se lixiviaron en soluciones

de ácido sulfúrico y fluorhídrico a 150 g/L. Los resultados obtenidos se muestran en las Figura 3.11 y 3.12.

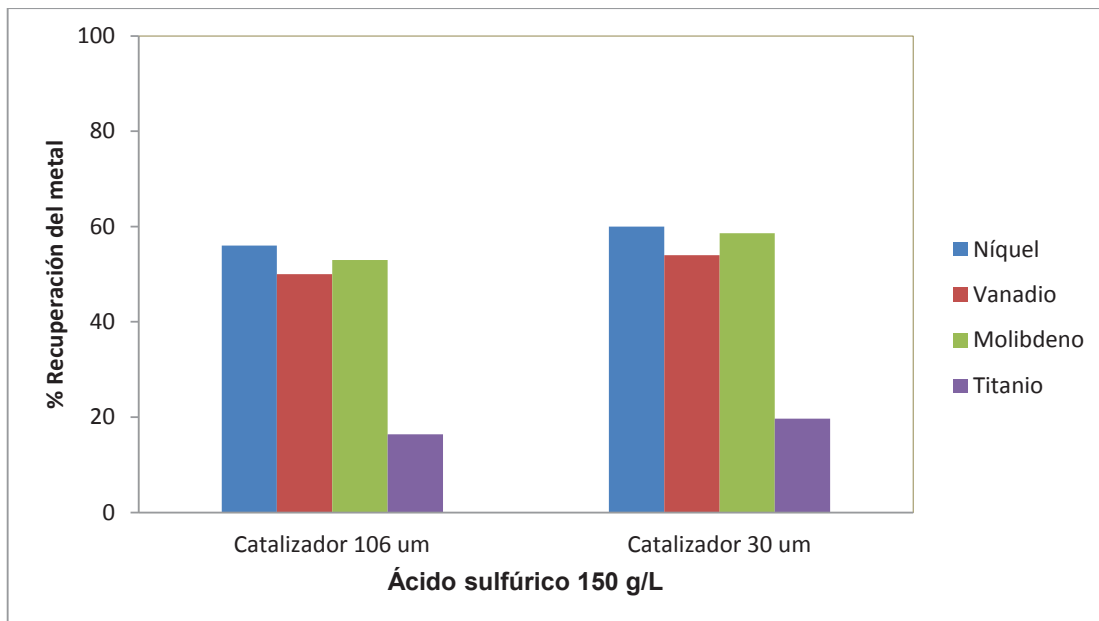


Figura 3.11. Resultados de los ensayos de lixiviación del catalizador agotado a 106 y 30 um usando como agente lixivante ácido sulfúrico a 150 g/L y 1 % de sólidos.

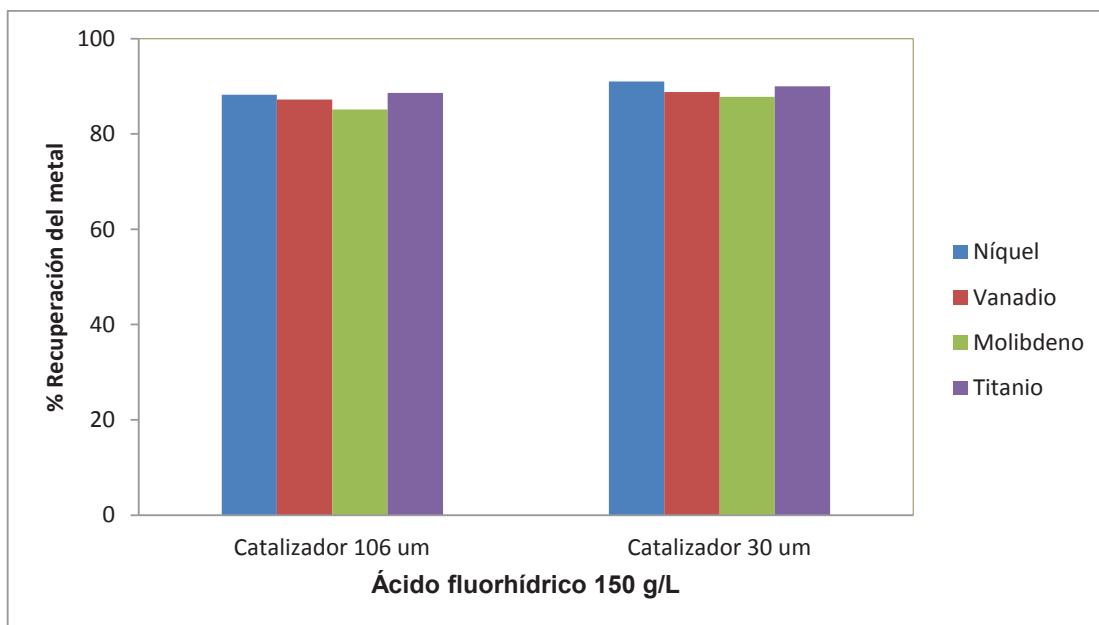


Figura 3.12. Resultados de los ensayos de lixiviación del catalizador agotado a 106 y 30 um usando como agente lixivante ácido fluorhídrico a 150 g/L y 1 % de sólidos.

Como se aprecia en las Figura 3.11 y 3.12 los porcentajes de recuperación de los metales en los dos ensayos fueron muy parecidos. Cuando se trabajó con el catalizador a 30 μm se logró un pequeño aumento en la recuperación pero esto no justifica los costos que se tendrían al realizar una pulverización tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, por lo tanto en los siguientes ensayos que se trabajó con el catalizador agotado entero (106 μm). Sin embargo esto indica que el grado de finura de la partícula aumenta la disolución del metal, esto se atribuye a un aumento en la relación: área superficial / volumen de la solución.

3.2.2.2 Influencia del catalizador agotado calcinado a diferentes temperaturas en los ensayos de lixiviación

Se calcinó el catalizador agotado a 3 temperaturas: 700, 800 y 950 $^{\circ}\text{C}$ con el fin de removerlas impurezas presentes en el mismo y mejorar los porcentajes de recuperación de los metales en los ensayos de lixiviación. Se calcinó a temperaturas altas debido a que dicho catalizador se lo usa en un proceso que trabaja a 650 $^{\circ}\text{C}$ por lo que calcinarlo a temperaturas menores a esta no presentaría cambios significativos. Una vez calcinado el catalizador se procedió a disgregarlo ácidamente para que mediante un análisis de absorción atómica se puedan determinar los cambios en su composición. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.7 cuyo análisis demuestra que el catalizador calcinado a 800 $^{\circ}\text{C}$ es el que presenta los mejores resultados. Se puede observar que el vanadio disminuyó a partir de 650 $^{\circ}\text{C}$ ya que se transformó en óxido y se volatilizó.

Tabla 3.7. Composición del catalizador agotado calcinado a diferentes temperaturas

Elemento	Calcinación 700 ($^{\circ}\text{C}$)	Calcinación 800 ($^{\circ}\text{C}$)	Calcinación 950 ($^{\circ}\text{C}$)	Análisis de cabeza
Níquel	1,47	1,52	0,95	1,23
Vanadio	1,50	1,60	1,20	2,20
Molibdeno	1,70	1,60	1,60	1,60
Titanio	1,72	1,92	1,68	1,60

3.2.2.3 Lixiviación del catalizador agotado calcinado usando ácido sulfúrico como agente lixivante

Con el catalizador calcinado a 800 °C se realizaron ensayos de lixiviación usando ácido sulfúrico, los resultados se muestran en la Figura 3.13.

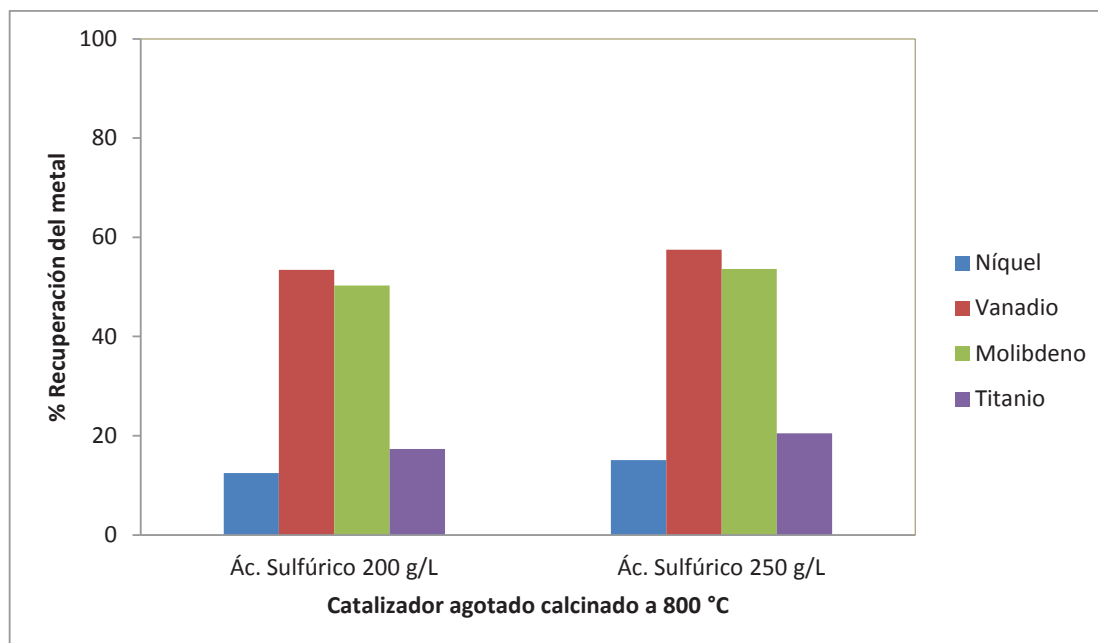


Figura 3.13. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado calcinado a 800 °C con ácido sulfúrico a 200 y 250 g/L y 1 % de sólidos

La recuperación de níquel usando ácido sulfúrico a 200 g/L fue de 13 %, a 250 g/L fue de 16 %, estos resultados indican que al calcinar el catalizador agotado a 800°C la cantidad de níquel metálico presente se transformó a óxido de níquel, el cual no es soluble en medio ácido. El vanadio en los dos ensayos presentó recuperaciones mayores al 50 %, sin embargo la cantidad presente en el catalizador agotado disminuyó debido a la calcinación ya que a 800 °C se volatiliza. El molibdeno alcanzó recuperaciones de 54 % en los dos ensayos, mientras que el titanio tan solo del 20 %. Con los resultados obtenidos en los dos ensayos se concluye que no es necesario darle un tratamiento térmico previo al catalizador agotado para su posterior lixiviación.

3.2.3 INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE SÓLIDOS EN LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DEL CATALIZADOR AGOTADO

En estos ensayos se varió el porcentaje de sólidos: 1, 10, 20, y 30 %. Como agente lixiviante se usó ácido sulfúrico a una concentración de 250 g/L, debido a que a estas condiciones se obtuvieron las mejores recuperaciones de los metales de interés. En la Figura 3.14 se muestran los resultados obtenidos:

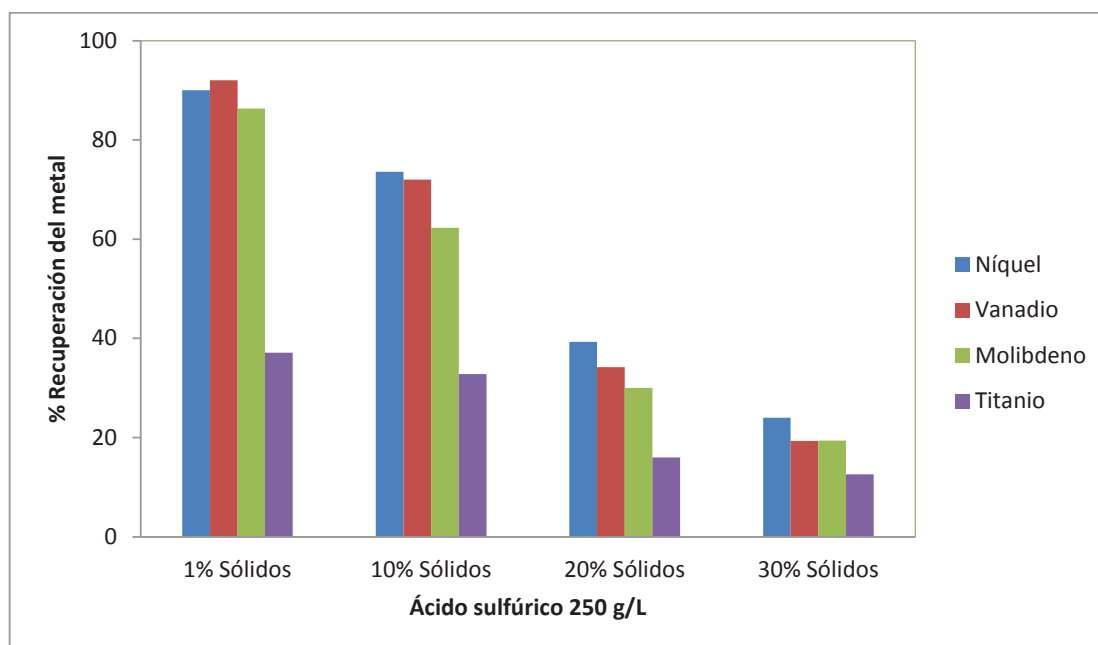


Figura 3.14. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, a diferente % de sólidos

El factor más importante y el que limita la lixiviación de los metales de interés del catalizador agotado es la relación que existe entre la concentración del agente lixiviante (ácido sulfúrico) y el porcentaje de sólidos. Como se observa claramente en la Figura 3.14 a medida que aumentó el porcentaje de sólidos las recuperaciones de los metales disminuyeron, ya que se tendría menor cantidad de ácido sulfúrico disponible para lixiviar una mayor cantidad de catalizador agotado. Al trabajar con un porcentaje de sólidos del 1 % las recuperaciones de los metales alcanzaron valores superiores al 80 %, sin embargo cuando se trabajó con 10 % de sólidos las recuperaciones de los metales disminuyeron. Sin

embargo la concentración de los mismos aumenta porque se ingresa mayor cantidad de catalizador agotado en el proceso, lo que permitiría tratar mayor cantidad de material en un proceso a nivel industrial.

3.2.4 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO ÓPTIMO DE LIXIVIACIÓN EN LOS ENSAYOS REALIZADOS USANDO ÁCIDO SULFÚRICO

En ensayos anteriores se determinaron el mejor agente lixiviante (ácido sulfúrico), concentración en solución (250 g/L) y porcentaje de sólidos (10 %) que permitieron obtener la mayor recuperación de los metales de interés (níquel, molibdeno y vanadio). Finalmente se procedió a determinar el tiempo óptimo de lixiviación, los resultados se muestran en la Figura 3.15.

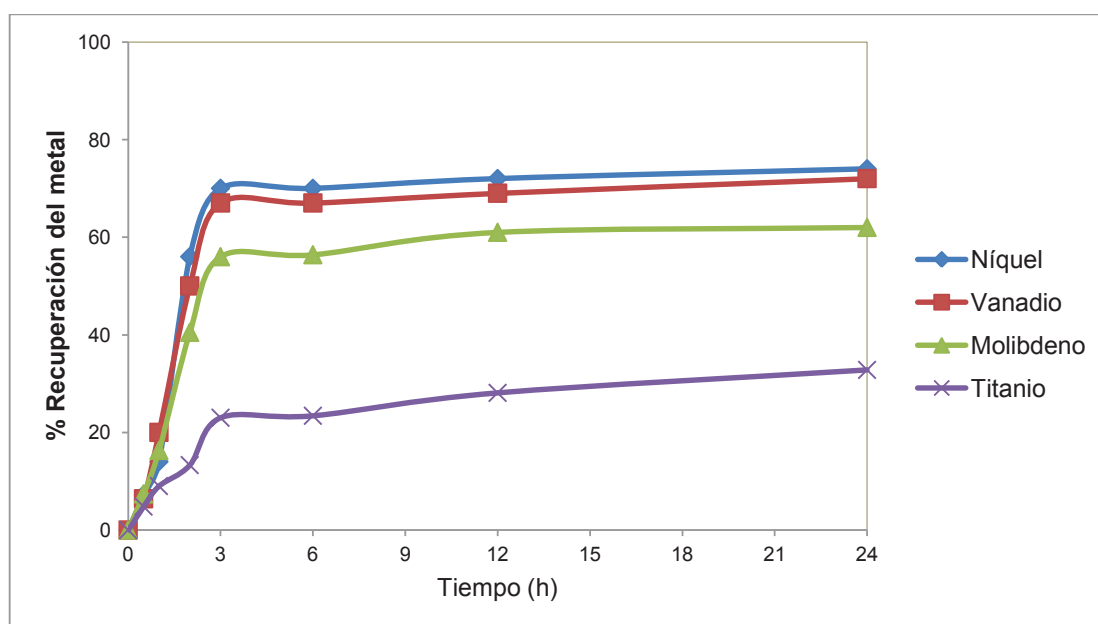


Figura 3.15. Recuperación de níquel, vanadio, molibdeno y titanio en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos, variando el tiempo.

Las mejores recuperaciones de níquel, vanadio y molibdeno se lograron a las tres horas de iniciado el ensayo de lixiviación. Se alcanzó una recuperación de 70 %

para el níquel, en el caso del vanadio se logró recuperar 68 % y 56 % para el molibdeno.

A partir de este tiempo las recuperaciones en todos los casos permanecieron constantes, por lo que no será necesario seguir lixiviando el material debido a que se tendría un consumo innecesario de energía.

3.2.5 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES Y FLOTACIÓN IÓNICA

A continuación se presentan los resultados obtenidos al realizar los ensayos de extracción por solventes y flotación iónica. Con estos se logró purificar, concentrar y separar el níquel, vanadio y molibdeno de las soluciones enriquecidas que se obtuvieron en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado.

3.2.5.1 Extracción por solventes

La extracción por solventes se realizó con el fin de separar el molibdeno, se usó como extractante orgánico tributil fosfato a diferentes concentraciones: 0,1; 0,5; 1,0 y 3,0 mol/L. Los resultados se muestran en la Figura 3.16

En la Figura 3.16 se muestra la influencia de la concentración del agente extractante TBP sobre la extracción del molibdeno. A la concentración de 0,1 mol/L de TBP se logró una recuperación de 40 % de molibdeno, a 0,5 mol/L de TBP se obtuvo 70 % de recuperación, y a partir de esta concentración, la recuperación de molibdeno permaneció constante, logrando el valor más alto 75 % a una concentración de 3 mol/L de TBP.

En trabajos anteriores se usaron como extractantes TBP, Cyanex 921, y Alamine 308. Se demostró que Cyanex 921 extraía la mayor cantidad de molibdeno de las soluciones lixiviadas alcanzando valores mayores al 90 %.

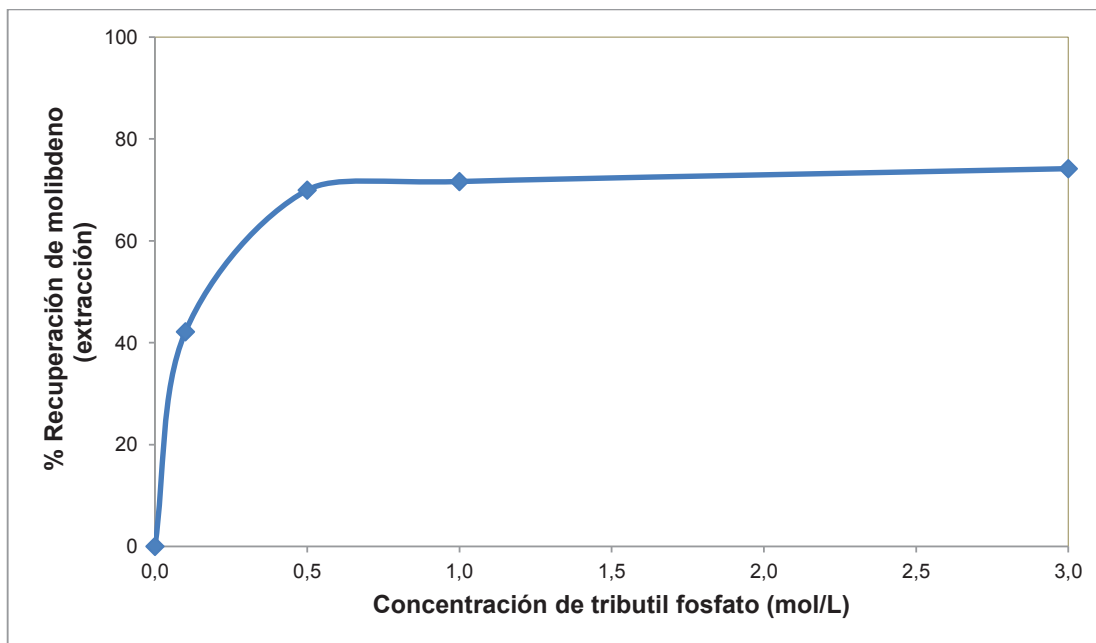


Figura 3.16. Recuperación de molibdeno en los ensayos de extracción por solventes de las soluciones lixiviadas usando TBP a diferente concentración (extracción)

Sin embargo al realizar la segunda etapa de la extracción por solventes, no se logró separar el extractante Cyanex 921 de la fase orgánica que contenía al ión metálico, por lo que se sugirió usar TBP que también alcanzó recuperaciones altas y su separación fue muy fácil.

La razón por la cual la separación de TBP es eficiente se debe al hecho de que contiene grupos atractores de electrones que proporcionan menor basicidad hacia las especies de metal, mientras que Cyanex 921 contiene grupos donadores de electrones (Banda, Nguyen, Sohn y Lee, 2013, pp. 164-166).

Se empleó ácido clorhídrico a diferentes concentraciones: 0,1; 0,5; 1,0 y 1,5 mol/L para separar el TBP de la solución orgánica, obteniendo el molibdeno en solución para su posterior cristalización.

Los resultados se presentan en la Figura 3.17, se alcanzó una recuperación de molibdeno del 90 % a una concentración de 0,1 mol/L, a concentraciones más altas de ácido clorhídrico se tiene recuperaciones constantes.

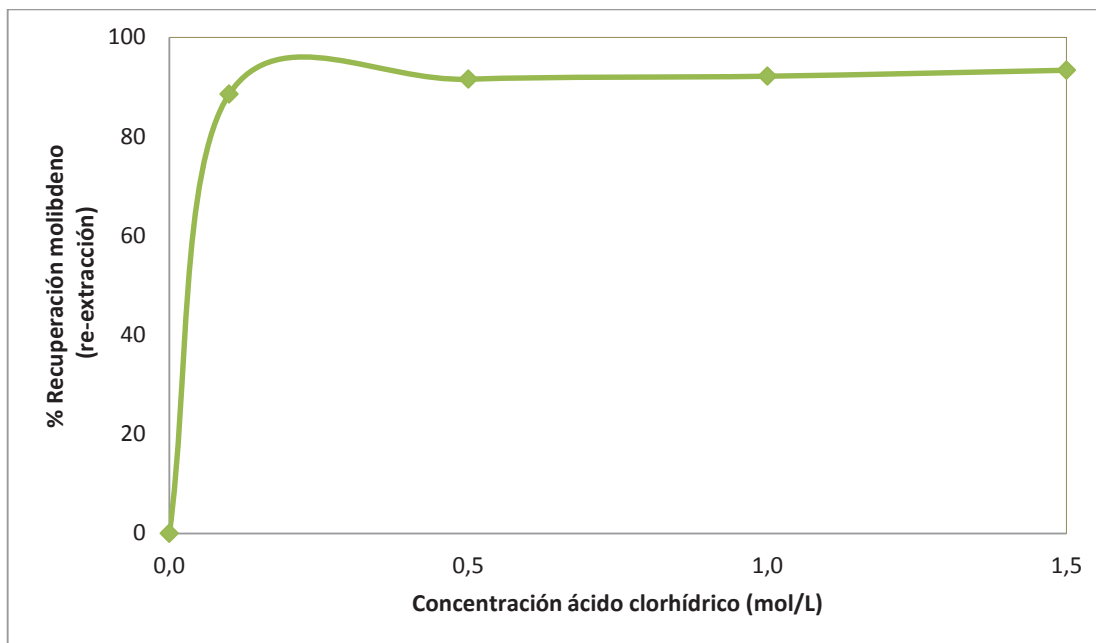


Figura 3.17. Recuperación de molibdeno de la solución orgánica (extracción) usando ácido clorhídrico a diferente concentración (re-extracción)

3.2.5.2 Flotación iónica

La flotación iónica se empleó con el fin de separar el níquel y el vanadio de la solución acuosa que se obtuvo en el ensayo de extracción por solventes. El ensayo duró 40 minutos, se usó 1 litro de solución acuosa, una celda DENVER, con agitación e inyección de aire. Los resultados se muestran en las Figura 3.18 y Figura 3.19.

En los ensayos de flotación iónica se usó como reactivo colector etilxantato de sodio (EXNa 5 %) a dos concentraciones: 150 y 300 g/m³. Como reactivo espumante se utilizó aceite de pino 100 % a una sola concentración (30 g/m³). En las Figuras 3.16 y 3.17 se observa que al trabajar con EXNa 150 g/m³ se alcanzó una recuperación acumulada de níquel del 75 % en un volumen acumulado del 60 %, mientras que usando 300 g/m³ de EXNa se logró una recuperación de níquel del 86 % en un volumen acumulado del 70 %. Por lo que el relave final tiene un volumen de tan solo 30 %.

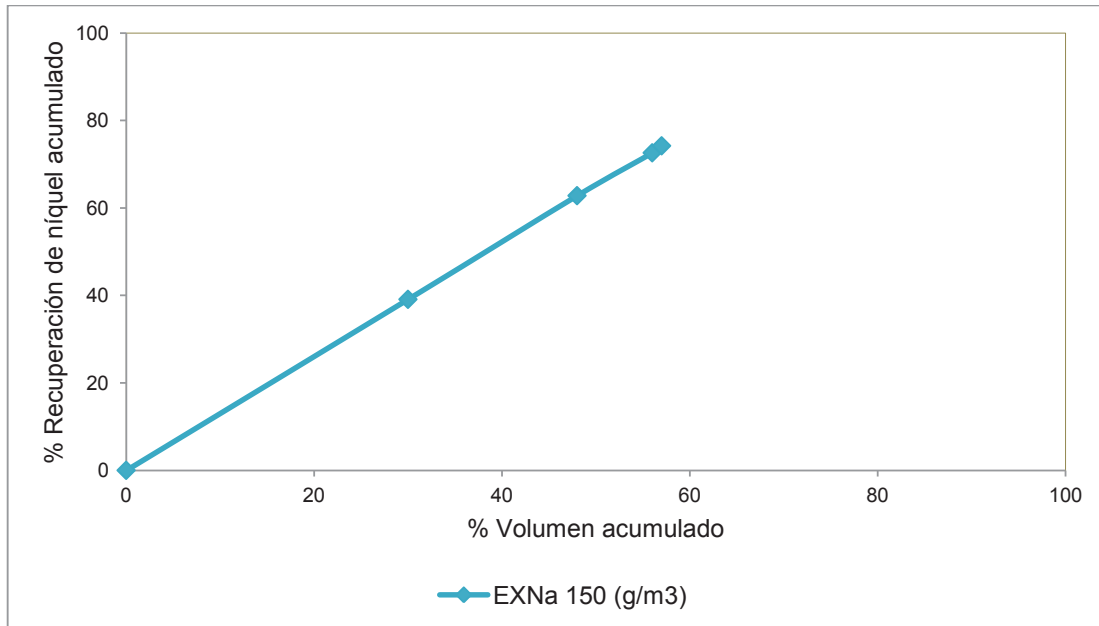


Figura 3.18. Recuperación de níquel en los ensayos de flotación iónica usando EXNa 150 g/m³, aceite de pino 30 g/m³, pH=3

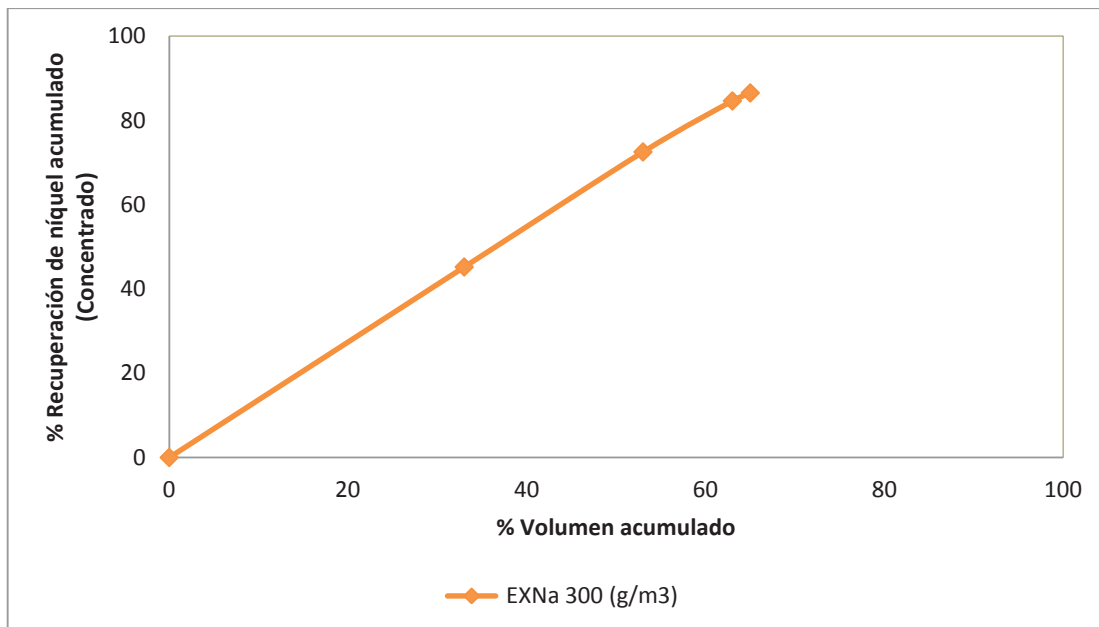


Figura 3.19. Recuperación de níquel en los ensayos de flotación iónica usando EXNa 300 g/m³, aceite de pino 30 g/m³, pH=3,5

El reactivo fundamental dentro del proceso de flotación es el etilxantato de sodio ya que es el que permite que se forme una película hidrofóbica sobre la partícula

del metal de interés. La afinidad que tiene el colector (EXNa) por el níquel es la razón por la que se obtiene altas recuperaciones, los iones de níquel presentes en la solución del lixiviado precipitaron en forma de complejos al añadir este colector.

El aceite de pino creó una espuma que fue capaz de mantener las burbujas cargadas del metal de interés (níquel) hasta que fueron removidas de la celda de flotación. Esto se debe a que el aceite de pino es un compuesto heteropolar orgánico, su parte orgánica no polar repele al agua y la parte polar atrae a esta.

Un factor fundamental dentro del proceso de flotación fue la formación de burbujas proporcionada por la inyección de aire y la agitación dentro de la celda. Por esta razón en la etapa del acondicionamiento se trabajó a 900 RPM y en la etapa de flotación a 1300 RPM, con estas velocidades de agitación se formaron burbujas con un tamaño promedio de 3 a 5 mm de diámetro, este tamaño es óptimo para tener suficiente área de contacto entre el níquel y la fase gaseosa para que se adhiriera y se logre colectar (Alcalá y Cabaleiro, 2013, pp. 5-6). El lixiviado usado para los ensayos de flotación contenía níquel y vanadio en solución, al lograr concentrar el níquel, en el relave quedó disuelto el vanadio.

3.2.5.3 Cristalización del producto

En los ensayos de extracción por solventes y flotación iónica se obtuvieron soluciones cargadas de los metales de interés: níquel, vanadio y molibdeno. En la fase orgánica formada en la extracción por solventes se logró recuperar molibdeno. El concentrado de flotación contenía níquel y el relave vanadio.

Estas tres soluciones fueron cristalizadas obteniéndose productos secos cuyo contenido se analizó por difracción de rayos X. Es importante mencionar que estos análisis son semicuantitativos debido a que los sólidos obtenidos presentan una naturaleza amorfa.

3.2.5.4 Composición mineralógica de la solución cristalizada proveniente de la extracción por solventes

Se cristalizó la fase orgánica de la extracción por solventes, en la que se encontraba disuelto el molibdeno. El producto mostrado en la Figura 3.20 se caracterizó mediante difracción de rayos X, con este análisis se identificó que alrededor del 70 % de la muestra es trióxido de molibdeno (MoO_3).

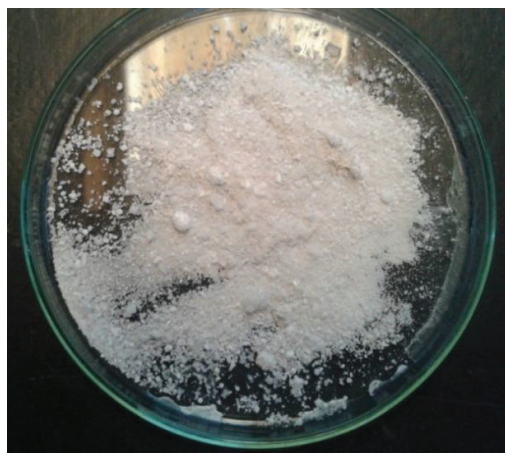


Figura 3.20. Producto obtenido de la solución cristalizada proveniente de la extracción por solventes

3.2.5.5 Composición mineralógica de la solución cristalizada proveniente de la flotación iónica (concentrado)

El producto mostrado en la Figura 3.21 se caracterizó usando difracción de rayos X, se identificó que alrededor del 95 % se encuentra como sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).



Figura 3.21. Producto obtenido de la solución cristalizada proveniente de la flotación iónica (concentrado)

3.2.5.6 Composición mineralógica de la solución cristalizada proveniente de la flotación iónica (relave)

En la Figura 3.22 se presenta el producto obtenido al cristalizar el relave del proceso de flotación iónica, esta solución estaba enriquecida de vanadio, se caracterizó por difracción de rayos X y se encontró que más del 90 % se encuentra como pentóxido de vanadio (V_2O_5).



Figura 3.22. Producto obtenido de la solución cristalizada proveniente de la flotación iónica (relave)

3.2.6 RESULTADOS DE LA ESTABILIZACIÓN DE LA TORTA OBTENIDA EN LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

En los ensayos de lixiviación se obtuvo un sólido residual que contenía parte de los metales (níquel, vanadio y molibdeno) que no se recuperaron y componentes tóxicos. La composición toxicológica del sólido residual se determinó mediante un test TCLP, siguiendo la metodología indicada en la sección 2.1.2.3. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Resultados del test TCLP del sólido residual obtenido en los ensayos de lixiviación, siguiendo la norma EPA 1311 y Libro VI, Anexo I (TULSMA)

Elemento	Límite permisible (mg/L)	Composición extracto lixiviado (mg/L)
Arsénico*	5,0	2,00
Bario*	100,0	3,00
Cadmio*	1,0	2,00
Cromo*	5,0	0,10
Mercurio*	0,2	0,60
Plata*	5,0	0,25
Plomo*	0,5	0,80
Selenio*	1,0	0,50
Níquel ¹	---	2,15
Vanadio ¹	---	3,20
Molibdeno ²	---	1,18

*Estándares U.S EPA 40CFR 261.24 (2003)

¹Sustancia, TULSMA, Libro VI, Anexo I

²Metales de interés en el presente trabajo

Los metales: arsénico, bario, cromo, plata y selenio se encontraron dentro de los límites permisibles propuestos por la norma EPA 1311, mientras que cadmio, mercurio y plomo sobrepasaron los límites permisibles en 2,3 y 1,6 veces su valor. Además están presentes los metales que no se lograron recuperar: níquel, vanadio y molibdeno en cantidades considerables: 2,15; 3,20 y 1,18 mg/L respectivamente. Por estas razones se consideró al residuo como tóxico.

La estabilización del sólido residual se llevó a cabo mediante encapsulamiento en hormigón, con esto se logró inmovilizar los componentes tóxicos. El hormigón se obtuvo realizando mezclas de cemento, sólido residual, agua, agregado fino y agregado grueso mediante el método ACI 211.1. Se preparó una probeta de hormigón convencional cuya dosificación se muestra en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Dosificación usada para preparar probetas de hormigón convencional

Componente	Peso (kg)
Agua	3,8
Cemento	6,2
Agregado grueso (Ripio)	19,0
Agregado fino (Arena)	14,5

Las proporciones presentadas en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 se diseñaron para obtener un metro cúbico de hormigón convencional. En base a estos valores se prepararon probetas sustituyendo una parte de cemento 10 y 20 % por sólido residual, como se muestra en la Tabla 3.10.

Se prepararon 3 probetas cilíndricas siguiendo la norma INEN 1576, para efectuar el ensayo de compresión, usando moldes de 150 mm de diámetro y 300 mm de altura.

Tabla 3.10. Dosificación usada para preparar probetas de hormigón sustituyendo cemento por el sólido residual en 10 % y 20 %

Componente	Peso (kg)
Agua	3,8
Cemento	5,6/5,0
Sólido residual (10 %)	0,6
Sólido residual (20 %)	1,2
Agregado grueso (Ripio)	19,0
Agregado fino (Arena)	14,5

3.2.6.1 Ensayos de resistencia a la compresión de hormigón

En la Tabla 3.11 se muestran los resultados de los ensayos de resistencia a la compresión que se realizaron a las probetas de hormigón convencional y hormigón con reemplazo de cemento por la torta lixiviada a los 7 y 28 días.

Tabla 3.11. Resultados de resistencia a la compresión realizadas a las probetas de hormigón convencional y hormigón con reemplazo de cemento por torta lixiviada (10 y 20 %)

Resistencia (kg/cm ²)		
Tipo de hormigón	Edad de curado (días)	
	7	28
Convencional	132,47	208,37
10 % reemplazo por torta	114,61	194,78
20 % reemplazo por torta	58,59	114,79

El hormigón que se desea obtener es aquel que no requiera de un esfuerzo de compresión mayor a 210 kg/cm². Para cada edad de curado se debe alcanzar un cierto porcentaje, debido a que la resistencia a la compresión del hormigón evoluciona con el tiempo. En la Tabla 3.12 se presentan los porcentajes a cumplir.

Tabla 3.12. Evolución de la resistencia a la compresión del hormigón

Edad de curado (Días)	7	28
% de evolución	65	99

(Cánoves, 2012, p.3)

En la Tabla 3.13 se muestran los porcentajes de la resistencia a la compresión con respecto a 210 kg/cm² calculados a partir de los resultados presentados en la Tabla 3.11. Los resultados muestran que cuando se reemplazó un 10 % de cemento por torta lixiviada, el hormigón cumplió con las especificaciones presentadas en la Tabla 3.12. La muestra con el 20 % de reemplazo no cumplió con las especificaciones, los valores no son cercanos a los deseados. Por lo tanto

para realizar hormigón en la dosificación se seleccionó 10 % de torta lixiviada por cemento.

Tabla 3.13. Porcentajes de evolución de la resistencia a la compresión realizada a las probetas de hormigón convencional y hormigón con reemplazo de cemento por torta lixiviada (10 y 20 %)

Porcentaje respecto a 210 kg/cm ²		
Tipo de hormigón	Edad de curado (días)	
	7	28
Convencional	63,0	99,2
10 % reemplazo por torta	60,1	97,4
20 % reemplazo por torta	28,0	54,7

Finalmente se realizó un análisis TCLP a la probeta de hormigón sustituida con el 10 % de torta lixiviada para determinar si se logró inmovilizar los componentes tóxicos, los resultados se muestran en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Resultados del Test TCLP del hormigón con 10 % de sustitución de torta lixiviada, siguiendo la norma EPA 1311

Elemento	Límite permisible (mg/L)	Composición extracto lixiviado (mg/L)
Arsénico*	5,00	0,10
Bario*	100,00	0,10
Cadmio*	1,00	0,05
Cromo*	5,00	0,15
Mercurio*	0,20	0,10
Plata*	5,00	0,02
Plomo*	5,00	0,62
Selenio*	1,00	0,10
Níquel ¹	---	0,39
Vanadio ¹	---	0,20
Molibdeno ²	---	0,18

*Estándares U.S EPA 40CFR 261.24 (2003)

¹Sustancia, TULSMA, Libro VI, Anexo 1

²Metales de interés en el presente trabajo

Las concentraciones de todos los metales se encuentran dentro de los límites permisibles propuestos por la norma EPA 1311, por lo tanto el encapsulamiento en hormigón de la torta lixiviada logró inmovilizar los componentes tóxicos, por ello ya no se considera al residuo como tóxico.

3.3 RESULTADOS DEL DISEÑO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE NÍQUEL, VANADIO Y MOLIBDENO

A partir de las mejores condiciones obtenidas en los ensayos descritos anteriormente (lixiviación, extracción por solventes, flotación iónica), se definió el diagrama de flujo del proceso para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno. El proceso se diseñó para una capacidad de 2 toneladas diarias de catalizador agotado obtenido en la unidad de craqueo catalítico fluidizado de la Refinería de Esmeraldas. En base a la capacidad ya mencionada se realizaron los balances de masa y energía y se seleccionaron los equipos necesarios. Además se realizó la distribución en planta de los equipos y el análisis económico.

3.3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El catalizador agotado proveniente de la unidad de craqueo catalítico de la Refinería de Esmeraldas posee algunas impurezas por lo que es necesario separar del material de interés, para esto se clasifica el material en un tamiz vibratorio, al proceso de lixiviación pasará el material con tamaño menor a 2 mm (malla N° 16).

La lixiviación se lleva a cabo en un tanque provisto de un sistema de agitación, previamente se prepara una solución de ácido sulfúrico 250 g/L que luego es transportada al tanque junto con el catalizador agotado libre de impurezas. El proceso dura 3 horas. Mediante una banda transportadora se alimenta el catalizador agotado hasta tener una pulpa de 10 % de sólidos.

La solución lixiviada pasa a un filtro rotario de vacío, aquí se separa la solución fuerte que contiene a los metales de interés (Ni, V y Mo) del catalizador agotado que no se logró lixiviar. La torta obtenida pasa a un secador para eliminar la humedad que posee y luego ser almacenada para su disposición final. Los ensayos experimentales demostraron que esta torta se puede usar para preparar hormigón sustituyendo cemento en la dosificación. La solución enriquecida pasa a varios procesos para recuperar los metales de interés.

La solución enriquecida pasa a un tanque agitado para realizar una extracción por solventes y obtener el molibdeno. Se diluye el extractante tributil fosfato en heptano a una concentración de 0,5 mol/L, esta solución junto con la solución enriquecida se agitan durante 30 minutos, la mezcla que se obtiene pasa a un tanque de decantación y se deja reposar durante 2 horas. Se separa la fase orgánica de la fase acuosa, la fase orgánica pasa a una etapa de purificación.

En un tanque agitado se añade una solución de ácido clorhídrico y la fase orgánica, se agitan durante 30 minutos. La mezcla pasa a un siguiente tanque de decantación para reposar durante 2 horas, luego se separa la solución acuosa que contiene al molibdeno del extractante tributil fosfato. La solución de molibdeno se cristalizará en un secador en spray (spray dryer).

La solución acuosa obtenida en la extracción por solventes contiene níquel y vanadio estos metales se separan mediante flotación iónica, el proceso dura 40 minutos y se lleva a cabo en un banco de 4 celdas, para iniciar el proceso se añade etilxantato de sodio como reactivo colector en una concentración de 300 g/m³ y aceite de pino como espumante con una concentración de 30 g/m³.

El concentrado que se obtiene producto de la flotación iónica contiene níquel que pasa a un secador en spray para ser cristalizado. El relave contiene vanadio que también pasa a un secador para su cristalización.

En la Figura 3.23 se muestra el diagrama de flujo BFD definido para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado.

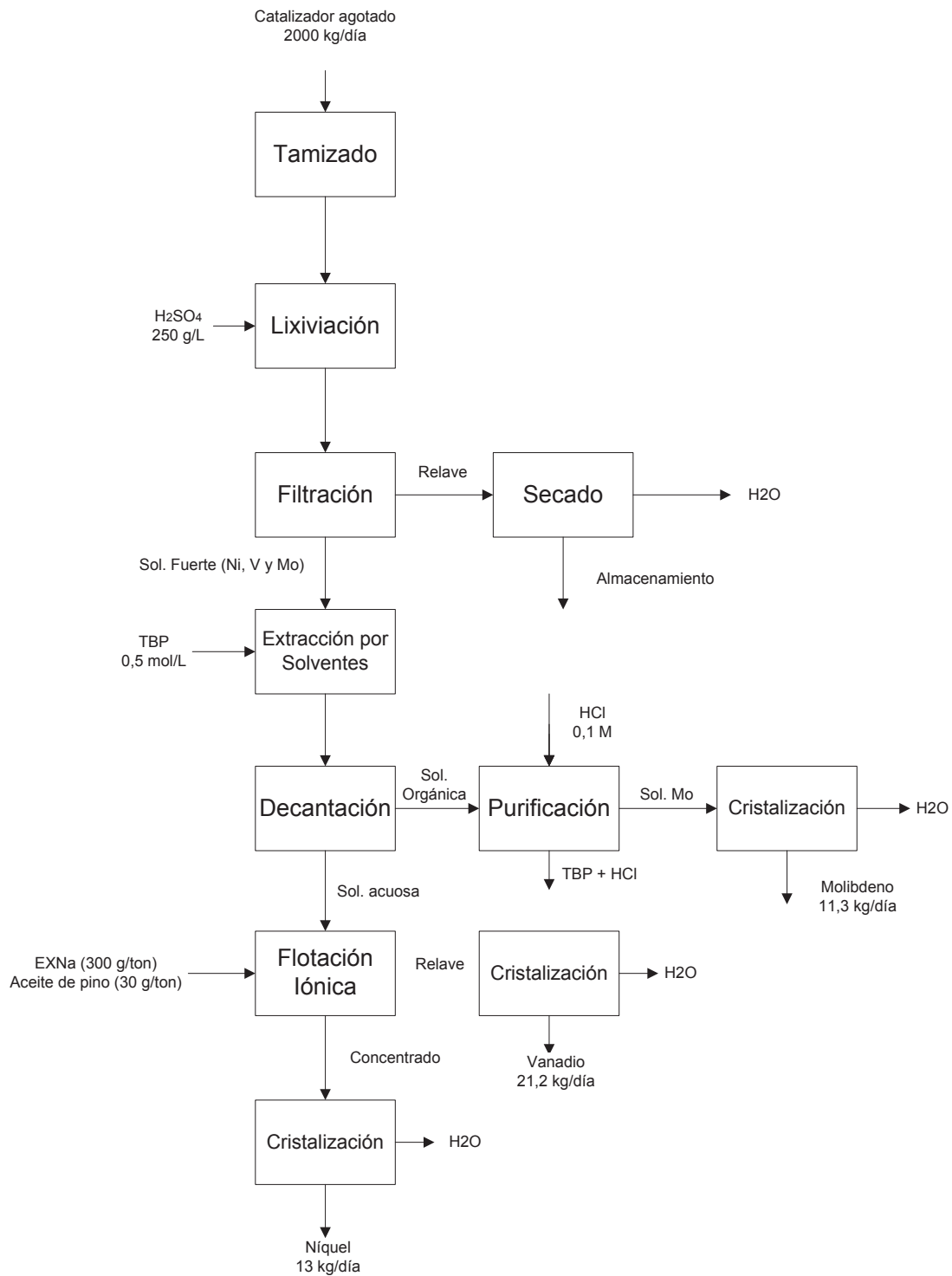


Figura 3.23. Diagrama de flujo del proceso de recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado

3.3.2 BALANCES DE MASA

Los balances de masa se realizaron tomando en cuenta la capacidad con la que se diseñó el proceso, en cada etapa del mismo se fueron evaluando los porcentajes de recuperación de los metales de interés y las cantidades necesarias de reactivos.

3.3.2.1 Tamizado

El catalizador agotado ingresa al tamiz vibratorio, el 20 % del material corresponde a impurezas, por lo tanto la cantidad de catalizador que ingresa a la etapa de lixiviación es:

$$\text{Catalizador agotado} = 2000 - 0,2(2000) = 1800 \text{ kg/día}$$

3.3.2.2 Lixiviación

En este proceso se trabaja con un porcentaje de sólidos de 10 %, para calcular el volumen de la solución se procede de la siguiente manera:

$$\% = \frac{m_{\text{sólidos}}}{m_{\text{sólidos}} + m_{\text{solución}}} \times 100$$

$$10 \% = \frac{1800}{1800 + m_{\text{solución}}} \times 100$$

$$m_{\text{solución}} = 16200 \text{ kgsolución/día}$$

$$V_{\text{solución}} = 16,20 \text{ m}^3/\text{día}$$

La concentración de ácido sulfúrico es de 250 g/L y su pureza de 50 %, por lo tanto la cantidad a añadir es:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{250 \text{ g}}{L} \times \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{100}{50} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times 16,2 \text{ m}^3 = 8100 \text{ kg/día}$$

En la Figura 3.24 se muestran las corrientes de entrada y salida del proceso de lixiviación:

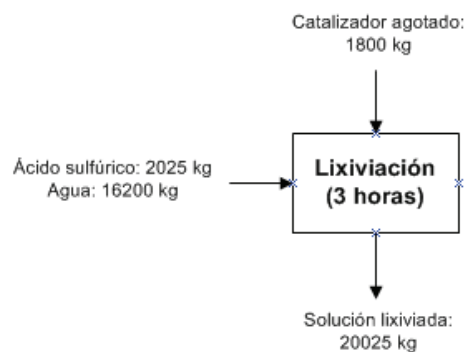


Figura 3.24. Diagrama del proceso de lixiviación.

En los ensayos realizados a escala laboratorio se logró recuperar: 70 % de níquel, 67 % de vanadio y 56 % de molibdeno, con la caracterización química realizada al catalizador agotado se conoció que se tiene: 1,2 % de níquel, 2,2 % de vanadio y 1,6 % de molibdeno. Por lo tanto las cantidades de metales que se tiene en la solución preñada son:

$$m_{Ni} = 1800 \text{ kg catalizador} \times 0,012 \times 0,7 = 15,1 \text{ kg/día}$$

$$m_V = 1800 \text{ kg catalizador} \times 0,022 \times 0,67 = 26,5 \text{ kg/día}$$

$$m_{Mo} = 1800 \text{ kg catalizador} \times 0,016 \times 0,56 = 16,1 \text{ kg/día}$$

3.3.2.3 Filtración

La cantidad de solución enriquecida que pasa al proceso de separación es:

$$masa\ solución\ enriquecida = masa\ de\ pulpa - masa\ relave$$

$$masa\ solución\ enriquecida = 26100 - 1800 - 15,1 - 26,5 - 16, = 24357,8\ kg/día$$

3.3.2.4 Extracción por solventes

La relación en volumen de la fase acuosa y orgánica es 1, la concentración de tributil fosfato es de 0,5 mol/L y debe ser diluido en heptano, por lo tanto:

$$m_{tributilfosfato} = 0,5 \frac{mol}{L} \times \frac{266,3\ g}{1\ mol} \times \frac{1\ kg}{1000\ g} \times \frac{1000\ L}{1\ m^3} \times 24,3\ m^3 = 3243,2\ kg/día$$

$$V_{tributilfosfato} = 3243,2\ kg \times \frac{m^3}{980\ kg} = 3,3\ m^3/día$$

$$m_{heptano} = 21,0\ m^3 \times \frac{684\ kg}{1\ m^3} = 14397,0\ kg/día$$

La purificación se realiza usando una solución de ácido clorhídrico 0,1 M, pureza del 36 % y también una relación en volumen de 1:

$$m_{HCl} = 0,1 \frac{mol}{L} \times \frac{36\ g}{1\ mol} \times \frac{1\ kg}{1000\ g} \times \frac{1000\ L}{1\ m^3} \times 24,3\ m^3 = 87,7\ kg/día$$

$$m_{agua} = 24,3\ m^3 \times \frac{1000\ kg}{1\ m^3} = 24282,2\ kg/día$$

En la Figura 3.25 se presentan las corrientes de entrada y salida del proceso de extracción por solventes:

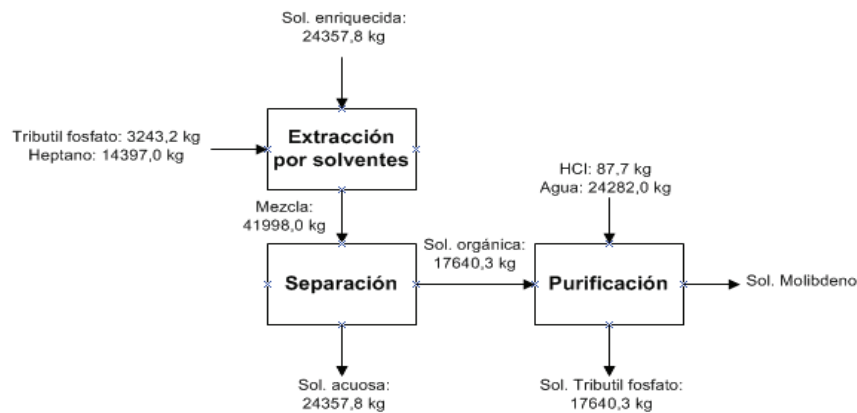


Figura 3.25. Diagrama del proceso de extracción por solventes.

3.3.2.5 Flotación iónica

La flotación iónica se emplea con el fin de separar el níquel y vanadio presentes en la solución acuosa obtenida en la extracción por solventes. Es necesario añadir un reactivo colector (etilxantato de sodio 300 g/m^3) y un espumante (aceite de pino 30 g/m^3), las cantidades a añadir son las siguientes:

$$m_{ExNa} = 300 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times 24,3 \text{ m}^3 = 7,3 \text{ kg}$$

$$m_{aceitedepino} = 30 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times 24,3 \text{ m}^3 = 0,73 \text{ kg}$$

Los ensayos experimentales demostraron que el volumen acumulado que se logra obtener en el proceso es del 65 %, por lo tanto las cantidades de concentrado y relave son:

$$m_{concentrado} = 0,65 \times 24365,8 \text{ kg} = 15837,8 \text{ kg}$$

$$m_{relave} = 0,35 \times 24365,8 \text{ kg} = 8528,0 \text{ kg}$$

La cantidad de agua que se tiene en el concentrado y en el relave se calcula asumiendo que al proceso de flotación iónica entra toda el agua que se utilizó en la etapa de lixiviación:

$$m_{agua_{concentrado}} = 0,65 \times 16200 \text{ kg} = 10530,0 \text{ kg}$$

$$m_{agua_{relave}} = 0,35 \times 16200 \text{ kg} = 5670,0 \text{ kg}$$

La composición de la corriente del concentrado se calcula asumiendo que el ácido sulfúrico usado como agente lixivante se va en la corriente del concentrado, por lo tanto se tiene:

$$m_{H_2SO_4_{concentrado}} = \frac{250 \text{ g}}{L} \times \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{100}{50} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times 10,5 \text{ m}^3 = 5265 \text{ kg/día}$$

$$m_{H_2SO_4_{relave}} = 8100 - 5265 = 2835 \text{ kg/día}$$

En los ensayos de flotación iónica se alcanzaron recuperaciones de níquel y vanadio del 86 y 80 % respectivamente. El níquel se logró recuperar en el concentrado mientras que el vanadio se quedó en el relave.

$$m_{níquel_{concentrado}} = 0,86 \times 15,1 \text{ kg} = 13,0 \text{ kg}$$

$$m_{vanadio_{relave}} = 0,80 \times 26,5 \text{ kg} = 21,2 \text{ kg}$$

En la Figura 3.26 se muestran las corrientes de entrada y salida del proceso de flotación iónica:

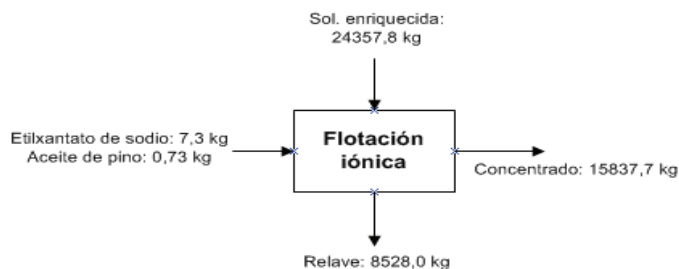


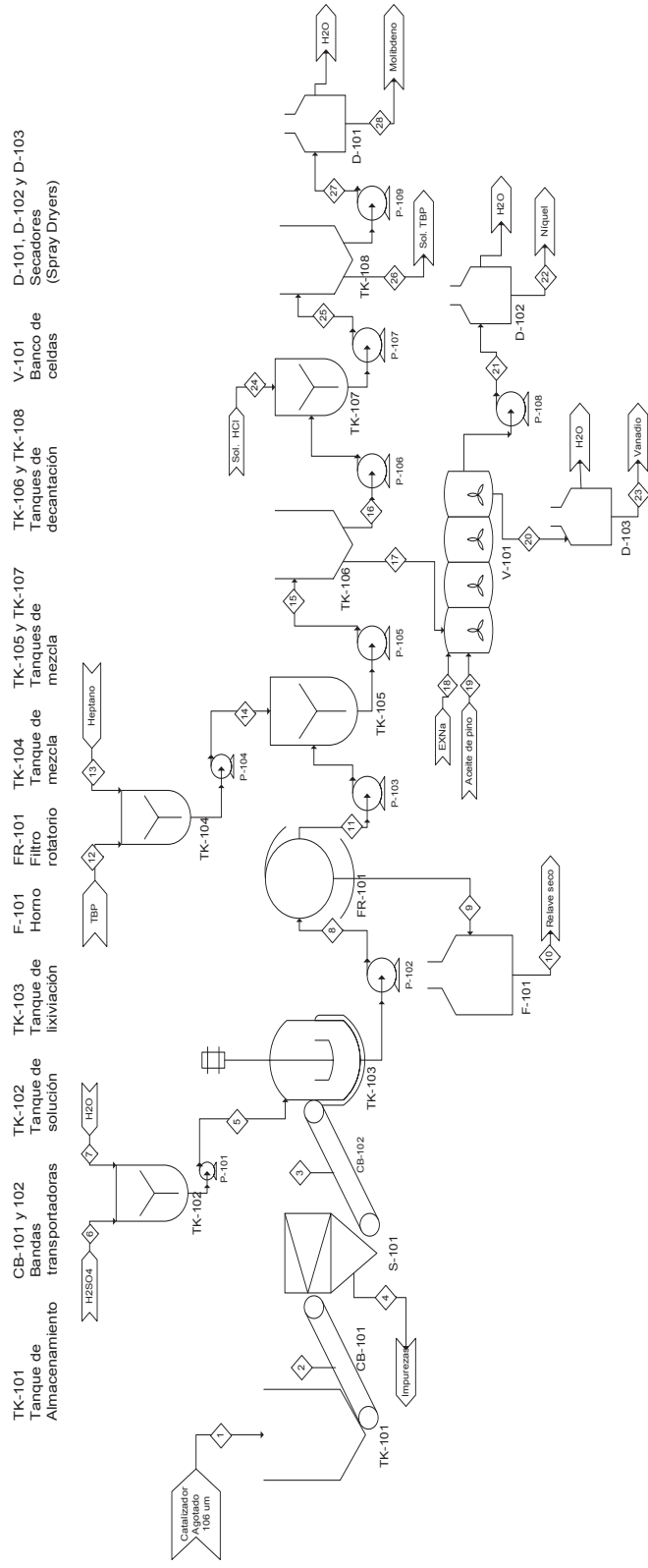
Figura 3.26. Diagrama del proceso de flotación iónica

3.3.2.6 Cristalización

Este proceso se emplea con el fin de cristalizar las soluciones que contienen los metales de interés. Las recuperaciones que se obtienen de cada metal por cada día de procesamiento son: 13,0 kg de níquel, 21,2 kg de vanadio y 11,2 kg de molibdeno.

En la Figura 3.27 se presenta el diagrama PFD propuesto para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado. En este diagrama se muestra mayor detalle acerca de los equipos.

En la Tabla 3.15 se incluye información respecto a temperatura, presión y flujos de las líneas de alimentación y producto de todos los procesos.



TK-101 Tanque de Almacenamiento H2SO4 TK-102 Tanque de solución H2O TK-103 Tanque de lixiviación TK-104 Tanque de mezcla Heptano TK-105 y TK-107 Tanques de mezcla TK-106 y TK-108 Tanques de decantación V-101 Banco de celdas D-101, D-102 y D-103 Secadores (Spray Dryers)


 <p>Escuela Politécnica Nacional Facultad de Ingeniería Química Y Agroindustria</p>	
<p>NOMBRE DEL PROYECTO: Recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado de la Unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC)</p>	
<p>ELABORADO POR: Ana Luisa Barrera Almeida</p>	<p>PAGINAS 1 de 1 BFD</p>
<p>FECHA: 09 de Marzo del 2015</p>	

Figura 3.27. Diagrama PFD del proceso para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado

Tabla 3.15. Corrientes mostradas en el diagrama PFD del proceso para la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno

Numero de corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Estado	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Sólido	Sólido
Presión (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Temperatura (°C)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Flujo másico (kg/día)	2000,0	2000,0	1800,0	200,0	24300,0	8100,0	16200,0	26100,0	1742,2	1742,2
Flujo másico de los componentes (kg/día)										
Catalizador agotado	2000,0	2000,0	1710,0	---	---	---	---	1710,0	---	---
Níquel	---	---	21,6	---	---	---	---	21,6	---	---
Vanadio	---	---	39,6	---	---	---	---	39,6	---	---
Molibdeno	---	---	28,8	---	---	---	---	28,8	---	---
Ácido sulfúrico	---	---	---	---	8100,0	8100,0	---	8100,0	---	---
Ácido clorhídrico	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Tributil fosfato	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Heptano	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Etilxantato de sodio	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Aceite de pino	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Agua	---	---	---	---	16200,0	---	16200,0	16200,0	---	---
Impurezas	---	---	---	200,0	---	---	---	---	---	---
Relave lixiviación	---	---	---	---	---	---	---	---	1742,2	1742,2

3.3.3 SELECCIÓN DE EQUIPOS

Los equipos seleccionados para lograr la recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado se presentan en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16. Listado de Equipos

Área	Equipo	Nomenclatura
Almacenamiento y Preparación de Materia Prima	Tolva para almacenamiento de catalizador agotado	TK-101
	Bandas transportadoras de catalizador agotado	CB-101 CB-102
	Tamiz vibratorio	S-101
	Tanque de preparación de agente lixiviante	TK-102
	Tanque de preparación de solución orgánica	TK-104
Operación de la planta	Tanque de lixiviación	TK-103
	Filtro rotario	FR-101
	Horno	F-101
	Tanque para extracción por solventes	TK-105
	Tanque para decantación	TK-106
	Banco de 4 celdas de flotación	V-101
	Tanque para purificación	TK-107
	Tanque para decantación	TK-108
	Secador spray	D-101
	Secador spray	D-102
	Secador spray	D-103

Para la selección de los equipos se tomó en cuenta los cálculos realizados en el balance de masa presentados en la sección 3.5.2. De acuerdo a los valores de cada corriente del proceso se conoció las capacidades que requerían los equipos y con esa información se los seleccionó en catálogos.

3.3.3.1 Tanques

Los tanques se usaron para almacenamiento de materias primas, preparación de soluciones, lixiviación, extracción por solventes, purificación. En función de la cantidad de material que se desee tratar y la densidad de la sustancia se calculó el volumen y las dimensiones de cada tanque. Además se eligió un sistema de agitación en el caso de ser necesario. Se definieron el material de construcción, la presión y temperatura de operación.

En la Tabla 3.17 se presentan las especificaciones del tanque de lixiviación:

Tabla 3.17. Características del tanque de lixiviación

Parámetro	Valor	Unidad
Masa	26100	Kg
Densidad	1000	Kg/m ³
Material del tanque	Acero AISI 316	
Volumen total	31,3	m ³
Espesor tanque	10	mm
Relación altura diámetro	1,5	H/D
Altura tanque	4,50	m
Diámetro tanque	3,00	m
Tipo de tapa	Torisférica	
Espesor tapa	4,5	mm
Volumen tapa	2,5	m ³
Sistema de agitación	Turbina rushton	
Potencia	47	kW
Diámetro total de la turbina	1,00	m
Longitud de la cuchilla	0,25	m
Ancho de la cuchilla	0,20	m
Altura de la turbina sobre la base del tanque	1,00	m
Velocidad específica	0,67	ft/s

Las características de los demás tanques se mostrarán en las hojas de especificaciones en el Anexo IV.

3.3.3.2 Filtro

El equipo de filtración se requirió para separar la torta lixiviada de la solución enriquecida que contiene a los metales de interés. Los principales factores que se deben considerar al seleccionar equipos de filtración son: naturaleza de la suspensión y torta formada, concentración de sólidos en la alimentación, rendimiento requerido, naturaleza y propiedades físicas del líquido, si el producto valioso es el sólido o líquido.

La **Tabla 3.18** muestra las características del filtro seleccionado.

Tabla 3.18. Características del filtro rotario

Parámetro	Valor	Unidad
Área filtrante	12,0	m ²
Longitud	4,7	m
Ancho	2,3	m
Altura	2,0	m
# de celdas	14	---
Ancho del tambor	3,0	m
Caída de presión	10	psi
Potencia	3	kW

3.3.3.3 Celdas de flotación

Se escogió un banco de 3 celdas de flotación, primero se calculó el volumen y las dimensiones de las celdas en función del flujo a tratar.

En la Tabla 3.19 se muestran las características del banco de celdas de flotación.

Tabla 3.19. Características del banco de celdas de flotación.

Parámetro	Valor	Unidad
Número de celdas	3,0	---
Altura	1,7	m
Diámetro	1,1	m
Requerimiento de aire	1,0	m ³ /min
Volumen	0,2	m ³
Potencia	5,5	kW

3.3.3.4 Secadores

El secador spray se usará para cristalizar las soluciones que poseen los metales de interés y así obtener un producto seco. Los principales factores a ser considerados para seleccionar un secador son: características de la alimentación: (sólido, líquido, polvo, cristales), concentración de la alimentación, contenido de líquido inicial, especificación del producto: sequedad requerida, la forma física. La Tabla 3.20 presenta las características del secador spray usado para cristalizar la solución de molibdeno.

Tabla 3.20. Características del secador spray usado para cristalizar la solución de molibdeno

Parámetro	Valor	Unidad
Diámetro	9	m
Altura	25	m
Longitud	15	m
Cantidad de agua evaporada	14332	L/h
Consumo de combustible	14000	kcal/h
Potencia	300	Kw

3.3.4 BALANCE DE ENERGÍA

El balance de energía del proceso de recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado se realizó en función de la potencia y el tiempo de operación de cada equipo.

La energía consumida por equipo en un día de proceso se muestra en la Tabla 3.21.

Tabla 3.21. Balance de energía del proceso de recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado

Equipos	Unidad	Potencia (kW)	Tiempo de Operación (h)	Energía Consumida (kW)
Bandas transportadoras	2	5,00	1,00	5,00
Tamiz vibratorio	1	0,40	1,00	0,40
Tanque lixiviación	1	47,00	3,00	141,00
Filtro rotatorio	1	3,00	5,00	15,00
Horno	1	50,00	2,00	100,00
Tanque extracción	1	70,00	0,50	35,00
Bombas centrífugas	9	2,50	24,00	60,00
Tanque purificación	1	25,00	0,50	12,50
Tanque preparación soluciones	2	29,00	0,50	14,50
Celdas flotación	3	5,50	1,00	5,50
Secador spray	3	300,00	1,00	300,00
Consumo Energético diario (kW/día)				688,90

El consumo energético diario para llevar a cabo el proceso de recuperación de metales es de 688,9 kW, siendo el proceso de cristalización el que consumen la mayor cantidad de energía y el tamizado la menor cantidad, 300 y 0,4 kW respectivamente.

3.3.5 ANÁLISIS ECONÓMICO

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al desarrollar el análisis económico del proceso, el mismo que se realizó construyendo el flujo de caja para un período de diez años. La inversión inicial del proyecto se calculó con base en los costos de: materia prima (reactivos necesarios) para iniciarla producción, maquinaria, edificaciones, terreno, patentes municipales, permisos, etc.

En la Tabla 3.22 se presentan los costos de la materia prima.

Tabla 3.22. Costos de la materia prima

Materia Prima	Cantidad (ton)	Costo (\$/ton)	Costo Total (\$)
Acido sulfúrico	8,1000	480	3 888,00
Acido clorhídrico	0,0870	580	50,46
Tributil fosfato	3,2400	900	2 916,00
Aceite de pino	0,0007	3 315	2,30
Etilxantato de sodio	0,0073	1 300	9,49
Heptano	14,39	850	12 231,55
		Total	19 097,77

Las cantidades de materia prima presentadas en la Tabla 3.22 son las necesarias para iniciar el proceso de producción y fueron calculadas previamente al realizar el balance de masa. El costo total se obtuvo multiplicando cada cantidad por su costo siendo este de 19 097,7 dólares.

En la Tabla 3.23 se presentan los costos de la maquinaria empleada en el proceso de recuperación de metales. Se requieren 14 equipos para el proceso, el costo total de estos fue de 327 100 dólares.

Tabla 3.23. Costos de la maquinaria

Equipos	Unidades	Costo Equipos (\$)	Costo Total (\$)
Tanque almacenamiento	1	4 000	4 000
Tamiz vibratorio	1	3 500	3 500
Tanque lixiviación	1	6 000	6 000
Filtro rotatorio	1	20 000	20 000
Horno	1	25 000	25 000
Tanque extracción	1	6 500	6 500
Tanque decantación	4	5 000	20 000
Tanque purificación	1	6 000	6 000
Banco de celdas flotación	1	2 500	2 500
Secador spray	3	70 000	210 000
Bombas centrífugas	9	2 000	18 000
Bandas transportadoras	2	2 800	5 600
		Total	327 100

En la Tabla 3.24 se indica la inversión total que se necesita para iniciar el proyecto, esta tabla incluye los costos de terreno, edificaciones y los permisos municipales. La inversión que se necesita es de 487197,7 dólares.

Tabla 3.24. Inversión total necesaria para iniciar el proyecto

Inversión	Costo (\$)
Reactivos para Arranque	19 097
Maquinaria	327 100
Edificaciones	60 000
Terreno	80 000
Activos Diferidos	1 000
Total	487 198

Los costos variables están representados por los servicios industriales que se requieren en el proceso, es decir la cantidad de agua que se utilizó para preparar las

soluciones, lavado de torta en el filtro, limpieza de los equipos, servicios auxiliares, etc. La energía eléctrica que se utilizó para el funcionamiento de equipos, bombas y demás. Además la cantidad de materia prima necesaria para un año de producción. En la Tabla 3.25 se muestran los costos variables calculados para el proceso.

Tabla 3.25. Costos variables

Rubros	Costo anual (\$)
Servicios Industriales	28242,60
Materia Prima	66842,10
Total	95084,80

El costo anual de la cantidad de agua utilizada en el proceso se calculó conociendo que el costo de agua potable por m³ para servicios industriales es de 0,55 centavos. El costo anual de la cantidad de energía eléctrica se calculó con base en la cantidad de energía consumida por cada equipo conocida mediante el balance de energía, conociendo que el kWh es de 0,08 centavos. Los costos variables fueron de 95084,8 dólares.

Los costos fijos corresponden a aquellos que independientemente que los productos obtengan ganancias deben ser cubiertos, estos son los costos por mantenimiento de equipos y los sueldos de las personas que laborarán en el proyecto, incluyendo todos los beneficios de ley: aporte al IESS, fondos de reserva, décimo tercero, décimo cuarto y vacaciones. Se contará con 1 gerente, 6 operarios, 2 guardias, 1 chofer.

En la Tabla 3.26 se presentan los costos fijos del proyecto.

La cantidad anual que se destinará para el mantenimiento de los equipos es de 100 000 dólares, por lo tanto los costos fijos totales del proyecto son de 20 6326,8 dólares.

En la Tabla 3.27 se muestra las depreciaciones realizadas a la maquinaria y las edificaciones, a 15 y 40 años respectivamente.

Tabla 3.26. Costos fijos del proyecto

Cargo	Salario (Mes)	Aporte al IESS (mes)	Fondo de Reserva (mes)	Décimo tercer (Anual)	Décimo cuarto (Anual)	Vacaciones (Anual)	Total \$
1 Gerente	1 500,0	167,3	125,0	1 500,0	340,0	1 500,0	24 846,4
6 Operarios	600,0	66,9	50,0	600,0	340,0	600,0	60 855,4
2 Guardias	350,0	39,0	29,2	350,0	340,0	350,0	12 116,3
1 Chofer	500,0	55,8	41,7	500,0	340,0	500,0	8 508,8
Total Anual							106 326,8

Tabla 3.27. Depreciación de maquinaria y edificaciones

	Valor (\$)	Período Depreciación (Años)	Depreciación (\$)
Maquinaria	327 100	15	21 806,7
Edificaciones	60 000	40	1 500,0
		Total	23 306,7

Los ingresos que se tendrán en el proyecto serán por la venta de los productos obtenidos, las cantidades de cada metal se calcularon en el balance de masa y con los precios actuales de cada uno se calculó los ingresos totales presentados en la Tabla 3.28.

Los ingresos totales por la venta de níquel, vanadio y molibdeno el primer año de producción son de 50 8687,2 dólares.

Tabla 3.28. Ingresos del proyecto por la venta de los productos obtenidos

Producto	Cantidad ton (diaria)	Cantidad ton (mensual)	Cantidad ton (anual)	Precio ton (\$)	Ganancia
Níquel	0,0130	0,390	4,680	20 000	93 600
Vanadio	0,0212	0,636	7,632	33 600	256 435
Molibdeno	0,0113	0,339	4,068	39 000	158 652
				Total	508 687

El flujo de caja del proyecto se construyó para un tiempo de 10 años, en este se incluyeron los costos fijos, variables, los ingresos por la venta de los productos, la depreciación de edificaciones y maquinaria, el capital de trabajo que correspondió al 50 % de los costos variables más los costos fijos, fue necesario realizar un préstamo para poder cubrir los gastos de la inversión inicial en un 40 % y el capital de trabajo en un 60 %. El interés del préstamo fue del 8 % por tratarse de un proyecto industrial tal como lo indica la corporación financiera nacional, la amortización del préstamo se realizó en cuotas iguales para el mismo tiempo que duró el proyecto.

En la Tabla 3.29 se presenta el flujo de caja del proyecto y en la se presentan los indicadores económicos que permitieron determinar si el proyecto es o no rentable.

Tabla 3. 29. Indicadores económicos del proyecto

Indicador	Valor
VAN	\$ 317 042,68
Pr	1,82 años
TIR	37 %
B/C	1,90

El valor actual neto del proyecto es de 317 042,6 dólares, con una tasa interna de retorno del 37 %, mayor a la tasa de oportunidad en el país que es del 21 %. Además el tiempo en el que se recuperará la inversión es de 1,8 años que corresponde a menos de la quinta parte del tiempo que durará el proyecto, la relación beneficio

costo es de 1,9. Por lo tanto el proceso de recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado es rentable y muy atractivo para los inversionistas.

Tabla 3.29. Flujo de fondos del proyecto

	Año 0 (\$)	Año 1 (\$)	Año 2 (\$)	Año 3 (\$)	Año 4 (\$)	Año 5 (\$)
Ingresos por Ventas		508 687	508 687	508 687	508 687	508 687
Costos Variables		-95 085	-95 085	-95085	-95 085	-95 085
Costos Fijos		-206 327	-206 327	-206 327	-206 327	-206 327
Intereses		-22 824	-21 249	-19 547	-17 709	-15 725
Utilidad Bruta		184 451	186 027	187 728	189 566	191 551
Depreciación		-23 307	-23 307	-23 307	-23307	-23 307
Utilidades antes de Impuestos		161 145	162 720	164 422	166 259	168 244
Impuestos (20 %)		32 229	32 544	32 884	33 252	33 649
Utilidad Neta		128 916	130 176	131 537	133 008	134 595
Depreciación		23 307	23 307	23 307	23 307	23 307
Inversiones	-487 198					
Capital de Trabajo	-150 706					
Valor de Desecho						
Préstamo	285 303					
Amortización préstamo		-42 519	-42 519	-42 519	-42 519	-42 519
Flujo Neto	-352 601	109 704	110 964	112 326	113 796	115 384

Tabla 3.29. Flujo de fondos del proyecto (continuación)

	Año 6 (\$)	Año 7 (\$)	Año 8 (\$)	Año 9 (\$)	Año 10 (\$)
Ingresos por Ventas	508 687	508 687	508 687	508 687	508 687
Costos Variables	-95 085	-95 085	-95 085	- 95 085	-95 085
Costos Fijos	-206 327	-206 327	-206 327	-206 327	-206 327
Intereses	-13 581	-11 266	-8 766	-6 066	-3 150
Utilidad Bruta	193 694	196 009	198 510	201 210	204 126
Depreciación	-23 307	-23 307	-23 307	-23 307	-23 307
Utilidades antes de Impuestos	170 388	172 703	175 203	177 903	180 819
Impuestos (20 %)	34 078	34 541	35 041	35 581	36 164
Utilidad Neta	136 310	138 162	140 162	142 322	144 655
Depreciación	23 307	23 307	23 307	23 307	23 307
Inversiones					
Capital de Trabajo					
Valor de Desecho					1 389 005
Préstamo					
Amortización préstamo	-42 519	-42 519	-42 519	-42 519	-42 519
Flujo Neto	117 098	118 950	120 950	123 111	1 514 449

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. La composición química elemental del catalizador agotado es: vanadio 2,2 %; titanio 1,4 %; molibdeno 1,6 % y níquel 1,2 %. El níquel y vanadio están presentes en la carga de gasóleo, mientras que el molibdeno proviene de la fabricación del catalizador. Los valores de níquel, vanadio y molibdeno son representativos y resultan atractivos para ser recuperados.
2. Las propiedades físicas del catalizador agotado de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) son: área superficial 187,1 m²/g, tamaño de poro 7,9 Å y volumen de poro 0,08 cm³/g. Estos valores son menores a los que presenta el catalizador virgen debido a la formación de coque y el depósito de metales contaminantes en el catalizador durante el proceso de craqueo.
3. El análisis toxicológico del catalizador agotado demostró que es un residuo peligroso porque las concentraciones de mercurio y plomo exceden en 2,7 y 1,6 veces respectivamente, a los límites permisibles establecidos por los estándares U.S EPA 40CFR 261.24.
4. Las recuperaciones más altas de níquel, vanadio y molibdeno determinadas en los ensayos de lixiviación son: 70 %, 67 % y 56 % respectivamente, esto se logró trabajando con ácido sulfúrico como agente lixivante a una concentración de 250 g/L, con el catalizador agotado sin realizar tratamiento térmico previo, con un tamaño de partícula de 106 µm, al 10 % de sólidos y durante 3 horas.
5. El factor más importante y el que limita la lixiviación eficiente de níquel, vanadio y molibdeno es la relación que existe entre la concentración del agente lixivante y el porcentaje de sólidos. A medida que aumenta el porcentaje de sólidos las

recuperaciones de los metales disminuyen, ya que se tiene menor cantidad de ácido sulfúrico disponible para lixiviar una mayor cantidad de catalizador agotado.

6. En los ensayos de lixiviación al trabajar con un porcentaje de sólidos del 1 % las recuperaciones de metales alcanzan valores superiores al 80 %, sin embargo cuando se trabaja con 10 % de sólidos las recuperaciones de los metales disminuyen pero la concentración de los mismos aumenta porque se ingresa mayor cantidad de catalizador agotado en el proceso.
7. La recuperación más eficiente de molibdeno mediante la técnica de extracción por solventes es de 70 %, usando el extractante tributil fosfato (TBP) a 0,5 mol/L diluido en heptano, con una relación fase acuosa y fase orgánica de 1.
8. La flotación iónica logró recuperar 86 % de níquel y 80 % de vanadio, usando como reactivo colector etilxantato de sodio 300 g/ton y como espumante aceite de pino 30 g/m³, a un pH de 3,5 durante 40 minutos.
9. La torta lixiviada fue estabilizada mediante encapsulamiento en hormigón sustituyendo 10 % de este sólido residual por cemento en la dosificación para inmovilizar los componentes tóxicos.
10. En el concentrado de flotación cristalizado, se identificó que alrededor del 95 % se encuentra como sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), en el relave de flotación cristalizado se encontró que más del 90 % está como pentóxido de vanadio (V_2O_5) y en la solución orgánica cristalizada se identificó que alrededor del 70 % está como trióxido de molibdeno (MoO_3).
11. El proceso de recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado es rentable y muy atractivo para los inversionistas debido a que el valor

actual neto del proyecto es de 317 042,6 dólares, con una tasa interna de retorno del 37 %.

12. El tiempo en el que se recuperará la inversión es de 1,8 años que corresponde a menos de la quinta parte del tiempo que durará el proyecto, la relación beneficio costo es de 1,9.

4.2 RECOMENDACIONES

1. El catalizador agotado posee una cantidad considerable de lantano y titanio, se deberían buscar agentes lixiviantes que sean selectivos con estos metales, o a su vez otro método para lograr extraerlos de manera eficiente.
2. Se recomienda variar la temperatura y probar nuevos agentes lixiviantes en los ensayos de lixiviación con el afán de mejorar las recuperaciones de níquel, vanadio y molibdeno.
3. Se debería utilizar otros métodos de concentración y separación de metales, como por ejemplo: adsorción en carbón activado, precipitación selectiva o intercambio iónico.
4. En los ensayos de extracción por solventes se podría usar otros extractantes que también son selectivos con el molibdeno, variar el tiempo en las etapas de extracción y reextracción. Además probar nuevos valores en la relación fase acuosa-fase orgánica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alcalá, R. y Cabaleiro, Y. (2013). *Obtención por flotación iónica del Ni y Co en licores obtenidos de la lixiviación ácida de las colas de Nicaro*. Recuperado de http://www.redciencia.cu/geobiblio/paper/2013_Alcala_Farina_MIN5-P10.pdf. (Marzo, 2015).
2. Alonso, F., Ramírez, S., Ancheyta, J. y Mavil, M. (2008). *Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados: un vaso de estudio*. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=37024202>. (Marzo, 2015).
3. Amiri, F., Asghari, I., Mousavi, S., Tavassoli, S. (2013). *Bioleaching of spent refinery catalysts: A review*. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X12004145> (Marzo, 2015).
4. Amiri, F., Mousavi, S., Sheibani, S., Yaghmaei, S. (2011). *Recovery of metals from spent refinery hydrocracking catalyst using adapted *Aspergillusniger**. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X11001204>. (Marzo, 2015).
5. ASTM. (2014). *Método de Ensayo Normalizado para la Determinación Granulométrica de Agregados Finos y Gruesos: ASTM C136/C136M-05*. Recuperado de <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/C136C136M-05-SP.htm> (Marzo,2015).

6. Aung, K., Ting, Y. (2005). *Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using Aspergillusniger.* Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165604005206>. (Marzo, 2015).
7. Banda, R., Nguyen, T., Sohn, S., Lee, M. (2013). *Recovery of valuable metals and regeneration of acid from the leaching solution of spent HDS catalysts by solvent extraction.* Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X13000091> (Marzo, 2015).
8. Bhattacharyya, R. (2010). *Know More about F.C.C. Catalysts.* Recuperado de <https://es.scribd.com/doc/29311708/Know-More-About-FCC-Catalysts>. (Marzo, 2015).
9. Cánoves, J. (2012). *Evolución de la resistencia del hormigón de obra. Métodos de predicción a partir de los ensayos de control de la conformidad del hormigón.* Recuperado de <https://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CCEQFjAB&url=https%3A%2F%2Friunet.upv.es%2Fbitstream%2Fhandle%2F10251%2F30171%2FtesisUPV4023.pdf%3Fsequence%3D1&ei=NMJGVa7cIly0sATJlIHgDg&usg=AFQjCNG2n75XGrXLICt4Mgs7cv4gRLVPnw&sig2=7qEVw5MtR7HurZAO4TFKIQ&bvm=bv.92291466,d.eXY> (Marzo, 2015).
10. Cervantes, F., Narváez., C. (2009). *Sistema de gestión ambiental para los desechos peligrosos de la refinería estatal de Esmeraldas.*(Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Civil). EscuelaPolitécnicaNacional, Quito, Ecuador.

11. Col, M., Baker, D. y Stoner, J. (2007). *Manejo de materiales en proyectos de lixiviación*. Recuperado de http://www2.sernageomin.cl/biblioteca/cgi/wxis.exe?IscScript=plus_pls.xis&mf=013196&base=Bsngm. (Marzo, 2015).
12. Domic, E. (2001). *Hidrometalurgia*. (1era ed.). Santiago de Chile: Andros impresores.
13. Enríquez, R., Salazar, D. (2004). *Simulación del regenerador de una unidad de desintegración catalítica fluidizada (FCC)*. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/342/34202105.pdf>. (Marzo, 2015).
14. EPA. (2003). *Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure*. Recuperado de <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf> (Marzo, 2015).
15. Filippov, L. (2000). *Ion Flotation*. Recuperado de https://www.thevespiary.org/library/Files_Uploaded_by_Users/Sedit/Chemical%20Analysis/Encyclopedia%20of%20Separation%20Science/Level%20III%20-%20Practical%20Applications/ION%20FLOTATION.pdf. (Marzo, 2015).
16. Fornalczyk, A. (2012). *Industrial catalyst as a source of valuable metals*. Recuperado de http://www.journalamme.org/papers_vol55_2/58299.pdf. (Marzo, 2015).
17. Gary, J. y Handwerk, G. (2003). *Refino de Petróleo* (Edición en español). Barcelona: Reverté.

18. Gonuke. (2013). *SolventExtraction*. Recuperado de <http://www.gonuke.org/acad/Solvent%20extraction.pdf>. (Marzo, 2015).
19. Habashi, F. (2000). *A Textbook of Hydrometallurgy*. (2da ed.) Québec: Selected Works.
20. Haung, H., Twidwel, L y Miller, J. (2006). *Hidrometalurgia*. (1era ed.). Lima: San Marcos.
21. Hudec, P. (2011). *FCC Catalyst - Key element in refinery technology*. Recuperado de http://www.vurup.sk/sites/default/files/downloads/46_ft_hudec-fcc.pdf. (Marzo, 2015).
22. INEN. (2015). *Áridos. Determinación de la densidad, densidad relativa (Gravedad específica) y absorción del árido fino*. Recuperado de <https://law.resource.org/pub/ec/ibr/ec.nte.0856.2010.pdf>. (Marzo, 2015).
23. INEN. (2010). *Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1576:2010*. Recuperado de <https://law.resource.org/pub/ec/ibr/ec.nte.1573.2010.pdf>. (Marzo, 2015).
24. Khang, S. y Mosby, J. (2006). *Catalyst deactivation due to deposition of reaction products in macropores during hydroprocessing of petroleum residuals*. Recuperado de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i200033a015>. (Marzo, 2015).
25. Kislik, V. (2012). *Solvent Extraction: Classical and novel approaches*. (1era ed.). Amsterdam: Elsevier.

26. Lloyd, L. (2011). *Handbook of Industrial Catalysts*. Recuperado de <http://www.springer.com/us/book/9780387246826#>. (Marzo, 2015).
27. Magee, J. y Dolbear, G. (2000). *Petroleum Catalysis in Nontechnical Language* (1era. ed.). Estados Unidos: Pennwell Publishing Company.
28. Márquez, N., Ysambertt, F. y De la Cruz, C. (1999). *Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil*. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267099003049>. (Marzo, 2015).
29. MathPro. (2011). *Introducción a la Refinación del Petróleo y Producción de Gasolina y Diesel con contenido ultra bajo de azufre*. Recuperado de http://www.theicct.org/sites/default/files/ICCT_RefiningTutorial_Spanish.pdf. (Marzo, 2015).
30. Mitchell, M., Hoffman, J. y Moore, H. (2003). Residual feed cracking catalyst. En Magee, J. y Mitchell, M. (Ed.). *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*, (pp. 293-338). Amsterdam: Elsevier.
31. Mishra, D., Chaudhury, G., Kim, D y Ahn, J. (2010). *Recovery of metal values from spent petroleum catalyst using leaching-solvent extraction technique*. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X09002941>. (Marzo, 2015).
32. Mukherjee, T., Bidaye, A. y Gupta, C. (1990). *Recovery of molybdenum from spent acid of lamp making industries*. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304386X88900485>. (Marzo, 2015).

33. Park, K., Mohapatra, D. y Reddy, B. (2006). *Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method*. Recuperado de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16860466>. (Marzo, 2015).
34. Passamonti, J., De la Puente, G. y Sedran, U. (2008). *Laboratory Evaluation of FCC Commercial Catalysts. Analysis of products of industrial importance*. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586107009595>. (Marzo, 2015).
35. Ruíz, M. (2011). *Tecnología de purificación de soluciones: Extracción por solventes*. Recuperado de <https://es.scribd.com/doc/166561167/Extraccion-por-Solventes-UDEC>. (Marzo, 2015).
36. Rydberg, J., Choppin, G., Musikas, C. y Sekine, T. (2004). *Solvent Extraction Equilibria*. Recuperado de http://vu.araku.ac.ir/~g_azimi/Solvent_extraction/solv_ext_ch4.pdf. (Marzo, 2015).
37. Salbilla, D., Kolmetz, K., Sim, C. y Soyza, C. (2002). *Fluidized Catalytic Cracker Catalyst Selection: Equilibrium Catalyst Quality and Considerations for Selections*. Recuperado de <http://kolmetz.com/pdf/articles/FCC-Catalytic-Cracking-Rev-intro.pdf>. (Marzo, 2015).
38. Sadeghbeigi, R. (2000). *Fluid Catalytic Cracking Handbook* (2da. ed.). Estados Unidos: Butterworth-Heinemann publications.
39. Salager, J. y Forgiarini, A. (2007). *Fundamentos de la flotación*. Recuperado de <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/335a.pdf>. (Marzo, 2015).

40. Sánchez, J. (2011). *Flotación de minerales*. Recuperado de <http://www.academia.edu/3682235/130378314-Concentracion-de-Minerales-Flotacion>. (Marzo, 2015).
41. Scherzer, J. (1990). *Octane-enhancing zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects* (1era. ed.). New York: Marcel Dekker.
42. Sinnott, R. (2005). *Chemical Engineering Design*. (4ta. ed.). London: Elsevier Butterworth-Heinemann.
43. Smit, D. (2013). *Hydrometallurgy*. Recuperado de http://dspace.nwu.ac.za/bitstream/handle/10394/9626/smit_ds_chapter_2.pdf?sequence=3. (Marzo, 2015).
44. Texto Unificado de Legislación y Saneamiento Medioambiental (TULSMA). (2005). *Norma de calidad ambiental y descarga de efluentes: Recurso agua*. Recuperado de http://www.efficacitas.com/efficacitas_es/assets/Anexo%201.pdf. (Marzo, 2015).
45. Ulacco, H. (2000). *Concentración de minerales*. Recuperado de http://www.unsl.edu.ar/~geo/materias/prospeccion-geologica/documentos/teorias/Tema1-ros_geoquim.pdf. (Marzo, 2015).
46. Vogel, A. (1974). *Química Analítica Cualitativa*. (5ta. ed.). Buenos Aires: Kapelusz.
47. Walkowiak, W. (2002). *Mechanism of selective ion flotation*. Recuperado de http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-011-2658-8_24. (Marzo, 2015).

48. Weiss, N. (2005). *Handbook, the Society for Mining, Metallurgy and Exploration*. (1era ed.). Dove Valley: SME.
49. Woollacot, C. y Eric, R. (2004). *Mineral and metal extraction*.(1era ed.). Pennsylvania: South African Institute of Mining and Metallurgy.
50. Woltermann, G., Magee, J. y Griffith, S. (2003). Commercial preparation and characterization of FCC catalysts. En Magee, J. y Mitchell, M. (Ed.). *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*, (pp. 105-144). Amsterdam: Elsevier.
51. Zeng, L. y Cheng, C. (2009a). *A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part I: Metallurgical processes*. Recuperado de http://www.researchgate.net/publication/257130795_A_literature_review_of_the_recovery_of_molybdenum_and_vanadium_from_spent_hydrodesulphurisation_catalysts_Part_I_Metallurgical_processes. (Marzo, 2015).
52. Zeng, L. y Cheng, C. (2009b). *A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part II: Separation and purification*. Recuperado de http://www.researchgate.net/publication/257130795_A_literature_review_of_the_recovery_of_molybdenum_and_vanadium_from_spent_hydrodesulphurisation_catalysts_Part_II_Separation_and_purification. (Marzo, 2015).

ANEXOS

ANEXO I

FICHAS TÉCNICAS DE LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES DE LA CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR AGOTADO

Ficha Técnica N° 01

Nombre del ensayo: Análisis granulométrico del catalizador agotado FCC.

Número de ensayos: 01

Tipo de muestra: Catalizador agotado FCC

Cantidad de muestra: 300 g

Tiempo de tamizado: 15 minutos

Resultado del ensayo:

Tabla AI.1. Resultados del análisis granulométrico del catalizador agotado

Malla #	Abertura (um)	Peso (g)	% Retenido	% Retenido acumulado	% Pasado acumulado
20	850	0,5	0,177	0,177	99,823
30	600	0,3	0,106	0,284	99,716
40	425	0,2	0,071	0,354	99,646
50	300	0,6	0,213	0,567	99,433
60	250	0,3	0,106	0,674	99,326
70	212	0,1	0,035	0,709	99,291
80	180	0,4	0,142	0,851	99,149
100	150	4,3	1,524	2,375	97,625
150	106	49,2	17,441	19,816	80,184
200	75	138,8	49,202	69,018	30,982
270	53	66,1	23,431	92,449	7,551
325	45	15,1	5,353	97,802	2,198
400	38	4,4	1,560	99,362	0,638
Fondo	---	1,8	0,638	100,000	0,000
	Total	282,1	100,000		

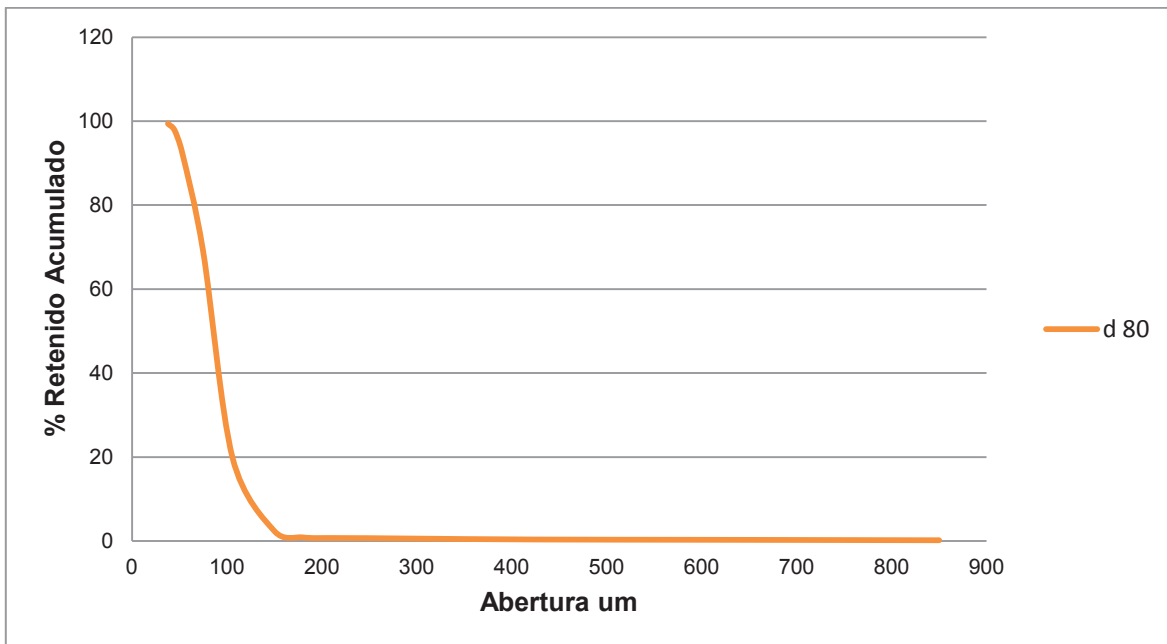


Figura AI.1. % Retenido acumulado vs abertura de la malla (um)

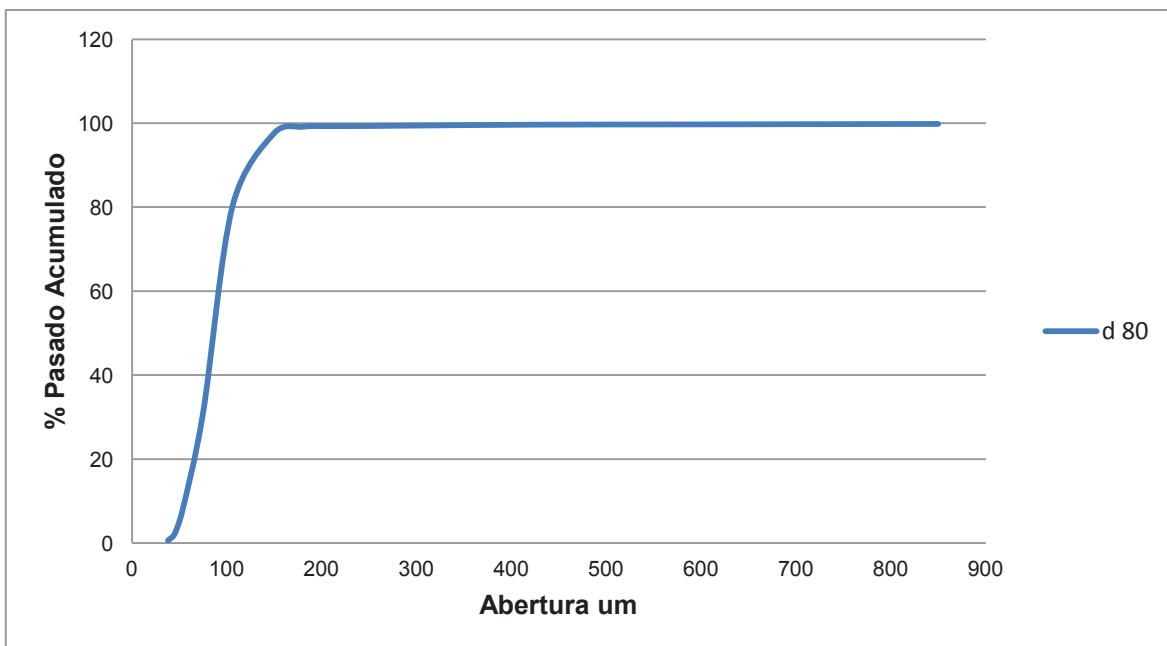


Figura AI.2. % Pasado acumulado vs abertura de la malla (um)

El tamaño de catalizador es 106 um.

Ficha Técnica N° 02

Nombre de los ensayos: Densidad real y aparente del catalizador agotado.

Número de ensayos: 01

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g

Materiales: Picnómetro, balanza analítica. probeta

Reactivos: Agua destilada

Resultados del ensayo:

Densidad real

Para el cálculo de la densidad real se usó la siguiente ecuación:

$$\rho_{real} = \frac{1}{1 + \left(\frac{W_{p+a} - W_{p+m+a}}{W_{p+m} + W_p} \right)} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Reemplazando los datos obtenidos en el ensayo:

$$\rho_{real} = \frac{1}{1 + \left(\frac{48,4153 \text{ g} - 48,8620 \text{ g}}{24,4063 \text{ g} + 23,3631 \text{ g}} \right)} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

$$\rho_{real} = 1,05 \frac{g}{cm^3}$$

Densidad aparente

Para determinar la densidad aparente se usó la siguiente ecuación:

$$\rho_{aparente} = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Reemplazando los datos:

$$\rho_{aparente} = \frac{10}{10,5} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

$$\rho_{aparente} = 0,99 \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Ficha Técnica N° 03

Nombre de los ensayos: Composición química elemental del catalizador agotado

Número de ensayos: 03

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 0,1 g

Cantidad de ácidos: 3 mL ácido nítrico, 3 mL de ácido fluorhídrico, 5 mL de ácido clorhídrico.

Volumen de aforo: 100 mL

Resultados del ensayo:

Tabla AI.2. Composición química elemental del catalizador agotado

Elemento	Ensayo 1 (%)	Ensayo 2 (%)	Ensayo 3 (%)	Promedio (%)
Níquel	1,21	1,20	1,29	1,23
Vanadio	2,00	2,20	2,40	2,20
Molibdeno	1,40	1,50	1,90	1,60
Titanio	1,60	1,70	1,50	1,60

Ficha Técnica N° 04

Nombre de los ensayos: Composición mineralógica del catalizador agotado

Número de ensayos: 01

Tipo de muestra: Catalizador agotado pulverizado

Cantidad de muestra: 1 g

Equipo de Difracción de Rayos X

Resultados del ensayo:

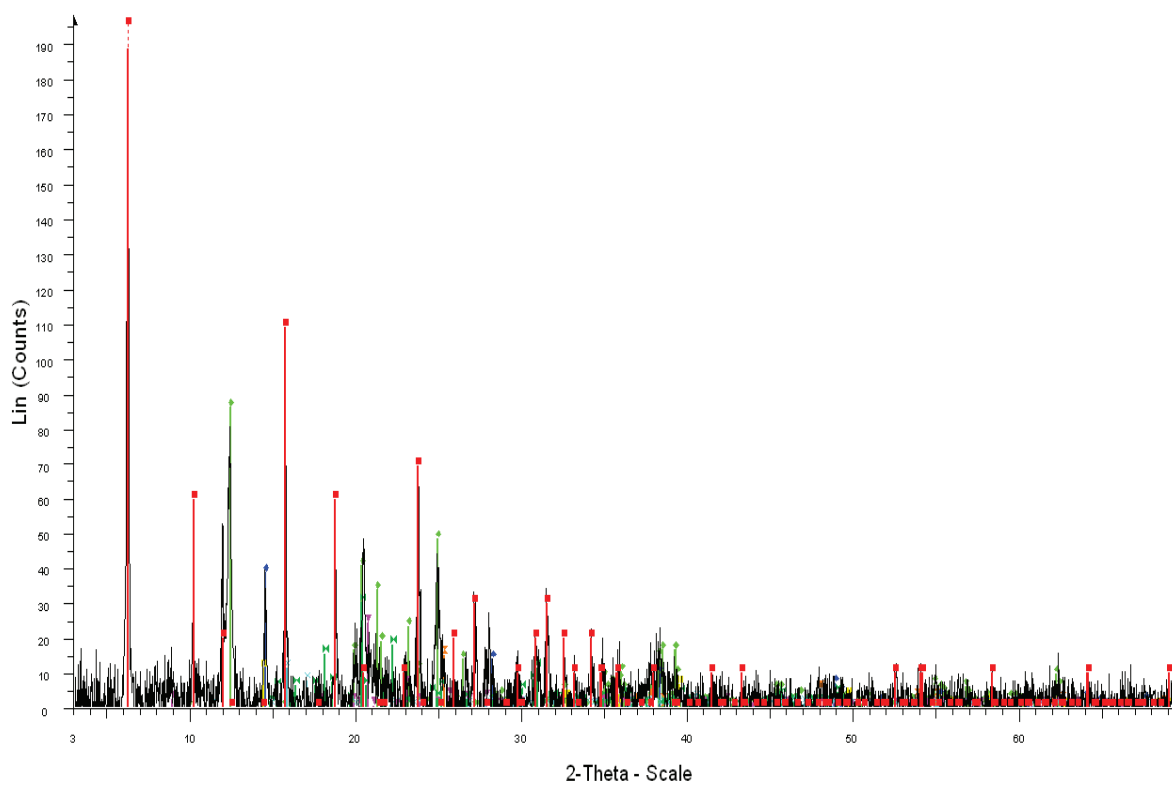


Figura AI.3. Difractograma del catalizador agotado pulverizado

ANEXO II

FICHAS TÉCNICAS DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

Ficha Técnica N° 01

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos orgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido oxálico (50 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.1. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido oxálico a 50 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	98	17,2	1,685	0,00168	13,7 %	29	2,842	0,00284	12,9 %
SD	50	5,4	0,27	0,00027	2,2 %	11	0,55	0,00055	2,5 %
Torta	880	12,3	1,23	0,01230	83,9 %	12,6	1,26	0,01263	84,0 %
					100 %				
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	98	10	0,98	0,00098	6,1 %	2	0,196	0,000196	1,2 %
SD	50	8	0,4	0,0004	2,7 %	10	0,5	0,0005	3,1 %
Torta	880	16,3	1,63	0,0163	90,9 %	16,4	1,64	0,0164	95,7 %
					100 %				

Ficha Técnica N° 02

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado FCC usando ácidos orgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado FCC

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido oxálico (100 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.2. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido oxálico a 100 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	95	20	1,96	0,0019	15,9 %	34	3,23	0,00323	14,7 %
SD	50	0,6	0,03	0,00003	0,28 %	5	0,25	0,00025	1,5 %
Torta	630	12,2	1,22	0,0122	83,4 %	12,5	1,25	0,0125	83,3 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	95	10	0,98	0,00095	6,1 %	4	0,38	0,00038	2,6 %
SD	50	6	0,3	0,0003	1,9 %	9	0,45	0,00045	2,8 %
Torta	630	16,5	1,65	0,0165	91,9 %	16,2	1,62	0,0162	94,5 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 03

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos orgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado FCC

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido oxálico (150 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.3. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido oxálico a 150 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	97	24	2,35	0,0023	19,1 %	37	3,58	0,00358	16,3 %
SD	50	14	0,71	0,00071	5,9 %	13	0,65	0,00065	3,6 %
Torta	920	11	1,11	0,0111	74,9 %	12	1,25	0,01251	80,0 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	97	12	1,16	0,00116	7,3 %	5	0,48	0,00048	3,0 %
SD	50	6,4	0,32	0,00032	2,0 %	8,5	0,42	0,00042	2,8 %
Torta	920	16,3	1,63	0,01631	90,8 %	16,2	1,62	0,01621	94,1 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 04

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos orgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido cítrico (50 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.4. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido cítrico a 50 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	99	25	2,45	0,00245	19,9 %	19	1,88	0,00188	8,6 %
SD	50	0,4	0,02	0,00002	0,2 %	9	0,45	0,00045	2,4 %
Torta	920	11,6	1,16	0,01161	79,9 %	13,3	1,33	0,01331	88,9 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	99	10	0,99	0,00099	6,5 %	5	0,49	0,00049	3,1 %
SD	50	4	0,25	0,00025	1,6 %	6	0,31	0,00031	1,9 %
Torta	920	16,5	1,65	0,01654	91,8 %	16,3	1,63	0,01634	94,9 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 05

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos orgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido cítrico (100 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.5. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido cítrico a 100 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	98	35	3,43	0,00343	27,9 %	22	2,15	0,00215	9,8 %
SD	50	3	0,15	0,00015	1,2 %	11,5	0,57	0,00057	2,9 %
Torta	920	10,5	1,05	0,01051	71,0 %	13	1,33	0,01331	86,9 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	98	21	2,05	0,00205	12,9 %	7	0,68	0,00068	4,3 %
SD	50	5	0,25	0,00025	1,6 %	6	0,31	0,00034	1,9 %
Torta	920	15,3	1,53	0,01531	85,4 %	16	1,64	0,01621	94,0 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 06

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos orgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido cítrico (150 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.6. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido cítrico a 150 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	98	42	4,11	0,004115	33,5 %	27	2,64	0,00264	12 %
SD	50	0,3	0,01	0,00001	0,1 %	2,9	0,14	0,00014	0,8 %
Torta	920	9,8	0,98	0,00981	66,5 %	13	1,35	0,01398	86,9 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	98	23	2,25	0,00225	14,1 %	9,8	0,96	0,00096	6,1 %
SD	50	8	0,43	0,00043	2,5 %	4	0,23	0,00024	1,2 %
Torta	920	15	1,55	0,01550	83,4 %	15,9	1,59	0,01594	92,6 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 07

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos orgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido tartárico (50 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.7. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido tartárico a 50 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	99	21	2,05	0,00205	16,9 %	22,7	2,24	0,00224	10,2 %
SD	50	8,9	0,44	0,00044	3,8 %	10,8	0,54	0,00054	2,5 %
Torta	970	11,6	1,16	0,01163	80,1 %	12,9	1,29	0,01293	87,1 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	99	20	1,98	0,00198	12,4 %	9,5	0,94	0,00094	5,8 %
SD	50	10	0,54	0,00056	3,1 %	0,7	0,03	0,00003	0,2 %
Torta	970	15	1,59	0,01596	84,2 %	16	1,63	0,01636	92,4 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 08

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos orgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixivante: Ácido tartárico (100 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.8. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido tartárico a 100 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	99	25	2,45	0,00245	19,9 %	28	2,49	0,00249	11,3 %
SD	50	9	0,45	0,00045	3,7 %	10,5	0,52	0,00052	2,4 %
Torta	960	11,2	1,12	0,01121	76,3 %	12,8	1,28	0,01283	86,3 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	99	34	3,02	0,00302	18,9 %	13	1,15	0,00115	7,2 %
SD	50	9,8	0,49	0,00049	3,1 %	0,8	0,04	0,00004	0,2 %
Torta	960	14	1,43	0,01435	77,9 %	15,8	1,58	0,01583	91,9 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 09

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos orgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido tartárico (150 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.9. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido tartárico a 150 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	95	33	3,23	0,00323	26,3 %	38,2	3,62	0,00362	16,5 %
SD	50	7	0,35	0,00035	2,8 %	11	0,55	0,00055	2,6 %
Torta	980	10,5	1,05	0,01056	71,0 %	12,1	1,21	0,01213	80,8 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	95	38	3,61	0,00362	22,6 %	18,5	1,75	0,00175	10,9 %
SD	50	8	0,45	0,00045	2,5 %	1,6	0,08	0,00008	0,5 %
Torta	980	13,4	1,34	0,01342	74,4 %	15,2	1,52	0,01523	88,5 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 10

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (50 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.10. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 50 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	97	56	5,43	0,00543	44,5 %	83	8,05	0,00805	36,6 %
SD	50	15	0,75	0,00075	6,1 %	13	0,65	0,00065	3,0 %
Torta	938	7,2	0,72	0,00721	49,4 %	9	0,92	0,00923	60,3 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	97	87	8,52	0,00852	53,3 %	27	2,64	0,00264	16,4 %
SD	50	10	0,55	0,00055	3,6 %	14	0,72	0,00072	4,5 %
Torta	938	7,7	0,77	0,00771	42,8 %	13,5	1,35	0,01352	78,9 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 11

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (100 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.11. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 100 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	97	56	5,43	0,00543	44,5 %	83	8,05	0,00805	36,6 %
SD	50	15	0,75	0,00075	6,1 %	13	0,65	0,00065	3,0 %
Torta	938	7,2	0,72	0,00721	49,4 %	9	0,92	0,00923	60,3 %
					100 %				
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	97	87	8,52	0,00852	53,3 %	27	2,64	0,00264	16,4 %
SD	50	10	0,55	0,00055	3,6 %	14	0,72	0,00072	4,5 %
Torta	938	7,7	0,77	0,00771	42,8 %	13,5	1,35	0,01352	78,9 %
					100 %				

Ficha Técnica N° 12

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (150 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.12. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 150 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	98	70,9	6,87	0,00687	55,9 %	112	10,97	0,01097	49,9 %
SD	50	6	0,36	0,00036	2,9 %	14	0,72	0,00072	3,6 %
Torta	872	6	0,66	0,00654	40,9 %	6,9	0,69	0,00695	46,5 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	98	87	8,52	0,00852	53,7 %	27	2,64	0,00264	16,8 %
SD	50	10	0,52	0,00052	3,2 %	14	0,75	0,00075	4,5 %
Torta	872	7,7	0,77	0,00778	42,9 %	13,5	1,35	0,01356	78,5 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 13

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido nítrico (50 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.13. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico a 50 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	96	38	3,72	0,00372	30,3 %	37,5	3,6	0,00367	16,4 %
SD	50	9	0,45	0,00045	3,8 %	10	0,5	0,00052	2,3 %
Torta	880	9,7	0,97	0,00978	66,0 %	12,1	1,21	0,01215	80,9 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	98	38,2	3,66	0,00366	22,9 %	28	2,68	0,00268	16,9 %
SD	50	20	1,00	0,00100	6,6 %	15	0,75	0,00075	4,9 %
Torta	872	12,6	1,26	0,01263	70,5 %	13,4	1,34	0,01345	77,9 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 14

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixivante: Ácido nítrico (100 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.14. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico a 100 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	90	44	4,26	0,00426	34,9 %	50	4,5	0,00451	20,8 %
SD	50	9	0,45	0,00045	3,8 %	12	0,6	0,00065	2,7 %
Torta	818	9	0,92	0,00923	61,2 %	11,5	1,15	0,01158	76,7 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	98	44	3,96	0,00396	24,9 %	28	2,52	0,00252	15,9 %
SD	50	20	1,00	0,00100	6,3 %	12	0,65	0,00065	3,9 %
Torta	818	12,4	1,24	0,01245	68,9 %	13,8	1,38	0,01384	80,2 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 15

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido nítrico (150 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.15. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido nítrico a 150 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	97	50	4,85	0,00485	39,7 %	60	5,82	0,00582	26,5 %
SD	50	9	0,45	0,00045	3,7 %	15	0,75	0,00075	3,5 %
Torta	900	8,3	0,83	0,00831	56,5 %	10,5	1,05	0,01056	70,0 %
					100 %				
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	97	85	8,24	0,00824	51,6 %	40	3,88	0,00388	24,1 %
SD	50	25	1,25	0,00125	7,8 %	20	1,00	0,00100	6,4 %
Torta	900	7,3	0,73	0,00735	40,6 %	11,9	1,19	0,01195	46,8 %
					100 %				

Ficha Técnica N° 16

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido fluorhídrico (50 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.16. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido fluorhídrico a 50 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	98	65,4	6,40	0,00640	42,2 %	89,5	8,77	0,00877	54,8 %
SD	50	12,2	0,61	0,00061	4,0 %	25,6	1,28	0,00128	9,0 %
Torta	840	8,1	0,81	0,00810	53,7 %	5,8	0,58	0,00582	36,3 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	97	77,7	7,61	0,00761	44,8 %	64,9	6,36	0,00636	33,1 %
SD	50	23,9	1,19	0,00119	7,0 %	28,9	1,45	0,00145	7,8 %
Torta	900	8,1	0,81	0,00819	47,9 %	11,3	1,13	0,01132	58,9 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 17

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixivante: Ácido fluorhídrico (100 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.17. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido fluorhídrico a 100 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	99	90,7	8,97	0,00897	59,1 %	105,5	10,44	0,01044	65,3 %
SD	50	7,4	0,37	0,00037	2,7 %	15,3	0,76	0,00076	5,2 %
Torta	940	5,8	0,58	0,00582	38,2 %	4,7	0,47	0,00475	29,5 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	99	111,5	11,03	0,01103	64,9 %	118,9	11,77	0,01177	61,3 %
SD	50	14,6	0,73	0,00073	4,4 %	10,1	0,50	0,00050	2,6 %
Torta	940	5,2	0,52	0,00521	30,6 %	6,9	0,69	0,00697	36,0 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 18

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido fluorhídrico (150 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.18. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido fluorhídrico a 150 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	95	141,1	13,40	0,013404	88,2 %	146,9	13,95	0,01395	87,2 %
SD	50	5,1	5,10	0,00025	1,9 %	10,9	0,55	0,00045	3,6 %
Torta	840	1,5	1,50	0,00155	9,9 %	1,4	0,14	0,00145	8,9 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	95	152,2	14,45	0,04459	85,1 %	179,0	17,00	0,01177	88,9 %
SD	50	6,7	0,33	0,00033	2,0 %	7,9	0,39	0,00039	2,4 %
Torta	840	2,1	0,21	0,00213	13,0 %	1,7	0,17	0,00179	8,8 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 19

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido clorhídrico (150 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.19. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico a 150 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	94	69	6,69	0,00669	54,9 %	80	7,92	0,00792	36,0 %
SD	50	5	0,25	0,00025	2,0 %	10,9	0,54	0,00075	2,5 %
Torta	762	6,3	0,63	0,00635	42,9 %	9,24	0,92	0,01056	61,4 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	94	120	9,8	0,00985	61,6 %	89	8,81	0,00881	54,9 %
SD	50	19	0,96	0,00095	6,0 %	22,3	1,11	0,00111	6,9 %
Torta	762	3,5	0,58	0,00585	32,3 %	6,3	0,63	0,00635	46,8 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 20

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (150 g/L) y peróxido de hidrógeno (10 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.20. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido clorhídrico a 150 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	90	65,2	6,19	0,00619	40,9 %	83,4	7,50	0,00750	46,9 %
SD	50	20,1	1,00	0,00100	6,6 %	18,1	0,90	0,00090	5,9 %
Torta	850	7,9	0,79	0,00791	52,6 %	7,5	0,75	0,00757	46,9 %
					100 %				
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	94	17,2	1,54	0,00154	9,1 %	24,3	2,18	0,00218	11,4 %
SD	50	22,4	1,12	0,00112	6,6 %	15,9	0,79	0,00079	4,2 %
Torta	762	14,3	1,43	0,0143	84,2 %	16,2	1,62	0,01621	84,4 %
					100 %				

Ficha Técnica N° 21

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (200 g/L) y peróxido de hidrógeno (10 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.21. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando Ácido sulfúrico (200 g/L) y peróxido de hidrógeno (10 g/L)

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	95	99,5	9,45	0,00945	62,6 %	98,3	9,33	0,00933	58,6 %
SD	50	10,8	0,54	0,00054	3,6 %	10,8	0,54	0,00054	3,4 %
Torta	850	5,1	0,51	0,00512	33,8 %	6	0,62	0,00623	37,5 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	95	21,8	2,07	0,00154	12,2 %	29,3	2,78	0,00278	14,6 %
SD	50	19,9	0,99	0,00112	5,9 %	19,4	0,97	0,00097	5,1 %
Torta	850	13,8	1,38	0,0143	81,2 %	15,4	1,54	0,01542	80,2 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 22

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando ácidos inorgánicos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (250 g/L) y peróxido de hidrógeno (10 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.22. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando Ácido sulfúrico (250 g/L) y peróxido de hidrógeno (10 g/L)

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	92	115,8	11,00	0,01100	72,8 %	112,6	10,35	0,01035	64,8 %
SD	50	10,2	0,51	0,00051	3,5 %	15,4	0,77	0,00077	4,8 %
Torta	840	3,6	0,36	0,00361	23,7 %	4,8	0,48	0,00482	30,1 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	92	31,9	2,93	0,00293	17,3 %	36,9	3,39	0,00339	17,7 %
SD	50	17,9	0,89	0,00089	5,9 %	18,3	0,91	0,00091	4,8 %
Torta	840	13,0	1,30	0,01300	76,7 %	14,8	1,48	0,01481	77,5 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 23

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando bases.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Hidróxido de sodio (50 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.23. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando hidróxido de sodio a 50 g/L

Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Níquel				Vanadio			
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	98	43,8	4,30	0,00430	28,6 %	79,5	7,79	0,00779	48,7 %
SD	50	17,9	17,9	0,00089	5,9 %	23,4	1,17	0,00117	7,4 %
Torta	950	9,9	9,9	0,00995	65,1 %	7,0	0,74	0,00741	43,8 %
					100 %				100 %
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Molibdeno				Titanio			
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	98	20,9	2,04	0,00204	12,9 %	17,6	1,72	0,00172	9,0 %
SD	50	29,8	1,49	0,00149	8,8 %	28,1	1,40	0,00140	7,8 %
Torta	950	13,3	1,33	0,01334	78,2 %	15,9	1,59	0,01590	82,8 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 24

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando bases.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Hidróxido de sodio (100 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.24. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando hidróxido de sodio a 100 g/L

Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Níquel				Vanadio			
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	95	78,9	7,81	0,00781	51,4 %	93,5	9,25	0,00925	57,9 %
SD	50	9,8	0,49	0,00049	3,5 %	12,3	0,61	0,00061	3,9 %
Torta	850	6,8	0,68	0,00689	44,9 %	6,1	0,61	0,00612	38,0 %
					100 %				100 %
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Molibdeno				Titanio			
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	95	29,9	2,96	0,00296	17,4 %	25,8	2,55	0,00255	13,3 %
SD	50	28,9	1,44	0,00145	8,5 %	24,5	1,22	0,00122	6,9 %
Torta	850	12,5	1,25	0,01252	73,9 %	15,3	1,53	0,01535	79,6 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 25

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado usando bases.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixiviante: Hidróxido de sodio (150 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.25. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando hidróxido de sodio a 150 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	97	98,7	9,67	0,00967	63,9 %	113,9	11,16	0,011162	69,8 %
SD	50	11,2	0,56	0,000563	3,7 %	15,4	0,77	0,00077	5,7 %
Torta	920	4,9	0,49	0,00495	32,2 %	3,9	0,39	0,00391	24,4 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	97	39,9	3,91	0,00391	23,3 %	32,9	3,22	0,00322	16,8 %
SD	50	22,5	1,12	0,00112	6,6 %	20,5	1,02	0,00102	5,3 %
Torta	920	11,9	1,19	0,01193	70,0 %	14,9	1,49	0,01495	77,8 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 26

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado a diferente tamaño de partícula usando ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico.

Tipo de muestra: Catalizador agotado a 30 μm

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixivante: Ácido sulfúrico (150 g/L)

Ácido fluorhídrico (150 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.26. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado a 30 μm usando ácido sulfúrico a 150 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	97	98,7	9,67	0,00967	63,9 %	113,9	11,16	0,011162	69,8 %
SD	50	11,2	0,56	0,000563	3,7 %	15,4	0,77	0,00077	5,7 %
Torta	920	4,9	0,49	0,00495	32,2 %	3,9	0,39	0,00391	24,4 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	97	39,9	3,91	0,00391	23,3 %	32,9	3,22	0,00322	16,8 %
SD	50	22,5	1,12	0,00112	6,6 %	20,5	1,02	0,00102	5,3 %
Torta	920	11,9	1,19	0,01193	70,0 %	14,9	1,49	0,01495	77,8 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 27

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado a diferente tamaño de partícula usando ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico.

Tipo de muestra: Catalizador agotado a 30 μm

Cantidad de muestra: 1 g.

Agente lixivante: Ácido sulfúrico (150 g/L)

Ácido fluorhídrico (150 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.27. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado a 30 μm usando ácido fluorhídrico a 150 g/L

Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Níquel				Vanadio				
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.	
SF	97	98,7	9,67	0,00967	63,9 %	113,9	11,16	0,011162	69,8 %	
SD	50	11,2	0,56	0,000563	3,7 %	15,4	0,77	0,00077	5,7 %	
Torta	920	4,9	0,49	0,00495	32,2 %	3,9	0,39	0,00391	24,4 %	
					100 %					100 %
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Molibdeno				Titanio				
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.	
SF	97	39,9	3,91	0,00391	23,3 %	32,9	3,22	0,00322	16,8 %	
SD	50	22,5	1,12	0,00112	6,6 %	20,5	1,02	0,00102	5,3 %	
Torta	920	11,9	1,19	0,01193	70,0 %	14,9	1,49	0,01495	77,8 %	
					100 %					100 %

Ficha Técnica N° 28

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado calcinado a 800 °C usando ácido sulfúrico a 200 y 250 g/L

Tipo de muestra: Catalizador agotado calcinado

Cantidad de muestra: 1 g

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (200 y 250 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.28. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado calcinado a 800 °C usando ácido sulfúrico a 200 g/L

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	95	20,0	1,9	0,0019	12,5 %	90,0	8,55	0,0085	53,4 %
SD	50	12,0	0,59	0,0006	3,9 %	25,0	1,24	0,0012	7,8 %
Torta	900	12,7	1,27	0,0127	83,6 %	6,2	0,62	0,0062	38,8 %
					100 %				
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	95	90,0	8,55	0,0085	50,3 %	34,9	3,31	0,0033	17,3 %
SD	50	28,6	1,43	0,0014	8,4 %	28,9	1,44	0,0014	7,5 %
Torta	900	7,0	0,70	0,00070	41,2 %	14,4	1,44	0,0144	75,0 %
					100 %				

Ficha Técnica N° 29

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado calcinado a 800 °C usando ácido sulfúrico a 200 y 250 g/L

Tipo de muestra: Catalizador agotado calcinado

Cantidad de muestra: 1 g

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (200 y 250 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.29. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado calcinado a 800 °C usando ácido sulfúrico a 250 g/L

Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Níquel				Vanadio				
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.	
SF	92	25,0	2,3	0,0023	15,1 %	100,0	9,2	0,0092	57,5 %	
SD	50	8,0	0,4	0,0004	2,6 %	15,9	0,8	0,0008	5,0 %	
Torta	840	12,5	1,2	0,0125	82,2 %	6,0	0,6	0,0060	37,5 %	
					100 %					100 %
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Molibdeno				Titanio				
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.	
SF	92	99,0	9,10	0,0091	53,6 %	42,8	3,93	0,0039	20,5 %	
SD	50	14,0	0,70	0,0007	4,1 %	13,0	0,65	0,0006	3,4 %	
Torta	840	7,2	0,72	0,0072	42,4 %	14,5	1,45	0,0145	75,5 %	
					100 %					100 %

Ficha Técnica N° 30

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado a diferente porcentaje de sólidos usando ácido sulfúrico a 200 g/L

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1, 11, 21 y 33 g

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (200 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.30. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 200 g/L y 1% de sólidos

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	92	120,0	11,0	0,0110	90,0 %	220,0	20,2	0,0202	92,0 %
SD	50	5,0	0,2	0,0002	2,0 %	5,0	0,2	0,0002	1,1 %
Torta	910	1,0	0,1	0,0010	8,1 %	1,5	0,1	0,0015	6,8 %
					100 %				
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	92	150,0	13,8	0,0138	86,3 %	65,0	6,0	0,0060	37,1 %
SD	50	4,0	0,2	0,0002	1,3 %	4,5	0,2	0,0002	1,4 %
Torta	910	2,0	0,2	0,0020	12,5 %	10,0	1,0	0,0099	61,5 %
					100 %				

Ficha Técnica N° 31

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado a diferente porcentaje de sólidos usando ácido sulfúrico a 250 g/L

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1, 11, 21 y 33 g

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (250 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.31. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 250 g/L y 10 % de sólidos

Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Níquel				Vanadio			
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	83	1200,0	99,6	0,0090	73,6 %	2100,0	174,3	0,0158	72,0 %
SD	50	185,0	9,2	0,0008	6,8 %	145,0	7,2	0,0006	3,0 %
Torta	880	2,4	0,2	0,0024	19,5 %	5,5	0,5	0,0055	25,0 %
					100 %				
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Molibdeno				Titanio			
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	83	1320,0	109,5	0,0099	62,3 %	700,0	58,1	0,0052	32,8 %
SD	50	140,0	7,0	0,0006	4,0 %	92,0	4,6	0,0004	2,6 %
Torta	880	5,4	0,5	0,0054	33,8 %	10,4	1,0	0,0104	64,6 %
					100 %				

Ficha Técnica N° 32

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado a diferente porcentaje de sólidos usando ácido sulfúrico a 250 g/L

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1, 11, 21 y 33 g

Agente lixivante: Ácido sulfúrico (250 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.32. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 250 g/L y 20 % de sólidos

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	80	1510,0	120,8	0,0048	39,3 %	2350,0	188,0	0,0075	34,2 %
SD	50	282,0	14,1	0,0005	4,6 %	640,0	32,0	0,0012	5,8 %
Torta	870	7,0	0,7	0,0070	56,1 %	13,2	1,3	0,0132	60,0 %
					100 %				100 %
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	80	1500,0	120,0	0,0048	30,0 %	800,0	64,0	0,0025	16,0 %
SD	50	400,0	20,0	0,0008	5,0 %	360,0	18,0	0,0007	4,5 %
Torta	870	10,4	1,0	0,0104	65,0 %	12,8	1,2	0,0128	79,5 %
					100 %				100 %

Ficha Técnica N° 33

Nombre del ensayo: Lixiviación química del catalizador agotado a diferente porcentaje de sólidos usando ácido sulfúrico a 250 g/L

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 1, 11, 21 y 33 g

Agente lixiviante: Ácido sulfúrico (250 g/L)

Tiempo de lixiviación: 24 h

Velocidad de agitación: 750 rpm

Resultados del ensayo:

Tabla AII.33. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico a 250 g/L y 30 % de sólidos

		Níquel				Vanadio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ni/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g V/ g cat.	Recup.
SF	72	1800,0	129,6	0,0029	24,0 %	2600,0	187,2	0,0042	19,3 %
SD	50	400,0	20,0	0,0004	3,7 %	920,0	46,0	0,0010	4,8 %
Torta	840	9,0	0,9	0,0089	72,4 %	16,7	1,6	0,0167	76,0 %
					100 %				
		Molibdeno				Titanio			
Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Mo/ g cat.	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	g Ti/ g cat.	Recup.
SF	72	1900,0	136,8	0,0031	19,4 %	1230,0	88,5	0,0020	12,5 %
SD	50	170,0	8,5	0,0001	1,2 %	610,0	30,5	0,0006	4,3 %
Torta	840	12,7	1,2	0,0127	79,4 %	13,4	1,3	0,0134	83,2 %
					100 %				

Ficha Técnica N° 34

Nombre del ensayo: Determinación del tiempo óptimo en la lixiviación química del catalizador agotado usando ácido sulfúrico al 10 % de sólidos.

Tipo de muestra: Catalizador agotado

Cantidad de muestra: 11 g

Agente lixivante: Ácido sulfúrico (250 g/L)

Resultados del ensayo:

Tabla AII.34. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a las 0,5 horas de iniciado el proceso

Muestra	Níquel			Vanadio			Molibdeno			Titanio		
	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg) Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg) Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg) Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg) Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg) Recup.	
SF	89	110	9,79 7,2 %	175	15,575 6,4 %	155	13,795 7,4 %	115	10,235 4,8 %			
SD	50	25	1,25 0,9 %	60	3 1,2 %	50	2,5 1,3 %	16	0,8 0,4 %			
Torta	9000	11,3	1,13 91,9 %	20,3	2,03 92,3 %	15,5	1,55 91,2 %	18,2	1,82 94,8 %			
			100,0 %		100,0 %		100,0 %				100,0 %	

Tabla AII.35. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a la primera hora de iniciado el proceso

Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Níquel			Vanadio			Molibdeno			Titanio		
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.
SF	89	215,0	19,1	14,1 %	550	48,9	20,2 %	323	28,7	16,3 %	180	16,0	9,0 %
SD	50	100,0	5,0	3,7 %	120	6,0	2,5 %	82	4,1	2,3 %	29	1,4	0,8 %
Torta	9200	10,1	1,0	82,1 %	17	1,7	77,3 %	13	1,3	81,3 %	14,5	1,4	90,1 %
				100,0 %			100,0 %			100,0 %			100,0 %

Tabla AII.36. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a la segunda hora de iniciado el proceso

Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Níquel			Vanadio			Molibdeno			Titanio		
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.
SF	89	850	75,65	55,9 %	1350	120,15	49,6 %	800	71,2	40,5 %	265	23,585	13,3 %
SD	50	90	4,5	3,3 %	60	3	1,2 %	115	5,75	3,3 %	100	5	2,8 %
Torta	9200	5	0,5	40,7 %	10,8	1,08	49,1 %	9	0,9	56,3 %	13,5	1,35	83,9 %
				99,9 %			100,0 %			100,0 %			100,0 %

Tabla AII.37. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a la tercera hora de iniciado el proceso

Muestra	Níquel			Vanadio			Molibdeno			Titanio			
	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.
SF	83	1140	94,62	69,9 %	1950	161,85	66,9 %	1187	98,521	56,0 %	490	40,67	23,0 %
SD	50	110	5,5	4,1 %	105	5,25	2,2 %	140	7	4,0 %	110	5,5	3,1 %
Torta	9000	3,2	0,32	26,0 %	6,8	0,68	30,9 %	6,4	0,64	40,0 %	11,9	1,19	73,9 %
				100,0 %			100,0 %			100,0 %			100,0 %

Tabla AII.38. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a la sexta hora de iniciado el proceso

Muestra	Níquel			Vanadio			Molibdeno			Titanio			
	Volumen (mL), Peso (mg)	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.
SF	83	1145	95,035	70,2 %	1960	162,68	67,2 %	1195	99,185	56,4 %	500	41,5	23,4 %
SD	50	120	6	4,4 %	132	6,6	2,7 %	150	7,5	4,3 %	135	6,75	3,8 %
Torta	9000	3,1	0,31	25,2 %	6,6	0,66	30,0 %	6,3	0,63	39,4 %	11,7	1,17	72,7 %
				100,0 %			100,0 %			100,0 %			100,0 %

Tabla AII.39. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos a la doceava hora de iniciado el proceso

Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Níquel			Vanadio			Molibdeno			Titanio		
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.
SF	83	1180	97,94	72,4 %	2005	166,415	68,8 %	1290	107,07	60,8 %	600	49,8	28,1 %
SD	50	132	6,6	4,9 %	150	7,5	3,1 %	170	8,5	4,8 %	145	7,25	4,1 %
Torta	8900	2,8	0,28	22,8 %	6,2	0,62	28,2 %	5,5	0,55	34,4 %	10,9	1,09	67,7 %
				100,0 %			100,0 %			100,0 %			100,0 %

Tabla AII.40. Balance metalúrgico de la lixiviación química del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos, durante 24 horas

Muestra	Volumen (mL), Peso (mg)	Níquel			Vanadio			Molibdeno			Titanio		
		Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.	Conc. (mg/L)	Peso (mg)	Recup.
SF	83	1200	99,6	73,6 %	2100	174,3	72,0 %	1320	109,56	62,3 %	700	58,1	32,8 %
SD	50	185	9,25	6,8 %	145	7,25	3,0 %	140	7	4,0 %	92	4,6	2,6 %
Torta	840	2,4	0,24	19,5 %	5,5	0,55	25,0 %	5,4	0,54	33,8 %	10,4	1,04	64,6 %
				100,0 %			100,0 %			100,0 %			100,0 %

ANEXO III

FICHAS TÉCNICAS DE LOS ENSAYOS DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES Y FLOTACIÓN IÓNICA

Ficha Técnica N° 01

Nombre del ensayo: Flotación iónica

Tipo de muestra: Solución acuosa proveniente de la extracción por solventes

Cantidad de solución: 1 L

Reactivo colector: Etilxantato de sodio (150 g/ton)

Reactivo espumante: Aceite de pino (30 g/ton)

Tiempo de flotación: 40 minutos

pH de solución: 3,5

Resultados del ensayo:

Tabla AIII.1. Resultados del ensayo de flotación iónica usando (EXNa) a 150 g/ton y aceite de pino a 30 g/ton, a pH 3,5 durante 40 minutos

Corriente	Volumen (mL)	Volumen	Concentración (mg/L)	Níquel (mg)	Recuperación
A	298	30 %	270	80,4	39,1 %
B	180	18 %	270	48,6	23,6 %
A+B	478	48 %	270	129,0	62,8 %
C	80	8 %	265	21,2	10,3 %
A+B+C	558	56 %	267,5	149,2	72,6 %
D	15	2 %	265	3,9	1,9 %
A+B+C+D	573	57 %	266,2	152,5	74,2 %
Relave	427	43 %	124	52,9	25,7 %
Alim. Recalculada	1000	100 %		205,5	100,0 %

Ficha Técnica N° 02

Nombre del ensayo: Flotación iónica

Tipo de muestra: Solución acuosa proveniente de la extracción por solventes

Cantidad de solución: 1 L

Reactivo colector: Etilxantato de sodio (300 g/ton)

Reactivo espumante: Aceite de pino (30 g/ton)

Tiempo de flotación: 40 minutos

pH de solución: 3,5

Resultados del ensayo:

Tabla AIII.2. Resultados del ensayo de flotación iónica usando (EXNa) a 150 g/ton y aceite de pino a 30 g/ton, a pH 3,5 durante 40 minutos

Corriente	Volumen (mL)	Volumen	Concentración (mg/L)	Níquel (mg)	Recuperación
A	332	33 %	280	92,96	45,23 %
B	200	20 %	280	56	27,25 %
A+B	532	53 %	280	148,96	72,48 %
C	100	10 %	270	27	13,14 %
A+B+C	632	63 %	275	173,8	84,57 %
D	20	2 %	270	5,4	2,63 %
A+B+C+D	652	65 %	272,5	177,67	86,45 %
Relave	348	35 %	80	27,84	13,55 %
Alim. Recalculada	1000	100 %		205,51	100,00 %

Ficha Técnica N° 03

Nombre del ensayo: Composición mineralógica

Tipo de muestra: Soluciones cristalizadas provenientes de los ensayos de extracción por solventes y flotación iónica (concentrado y relave)

Cantidad: 1 g

Resultados del ensayo:

Solución acuosa proveniente de la extracción por solventes

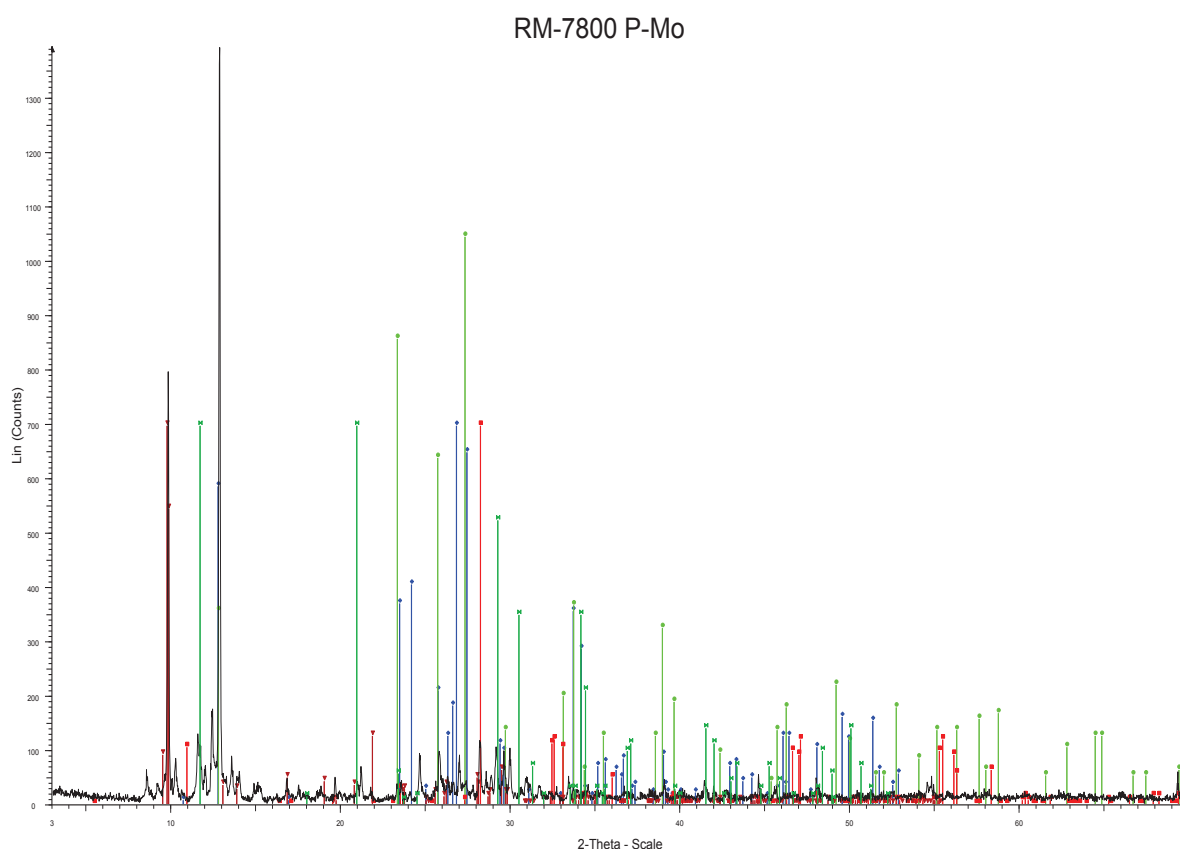


Figura AIII.1. Difractograma de la solución cristalizada que contiene molibdeno

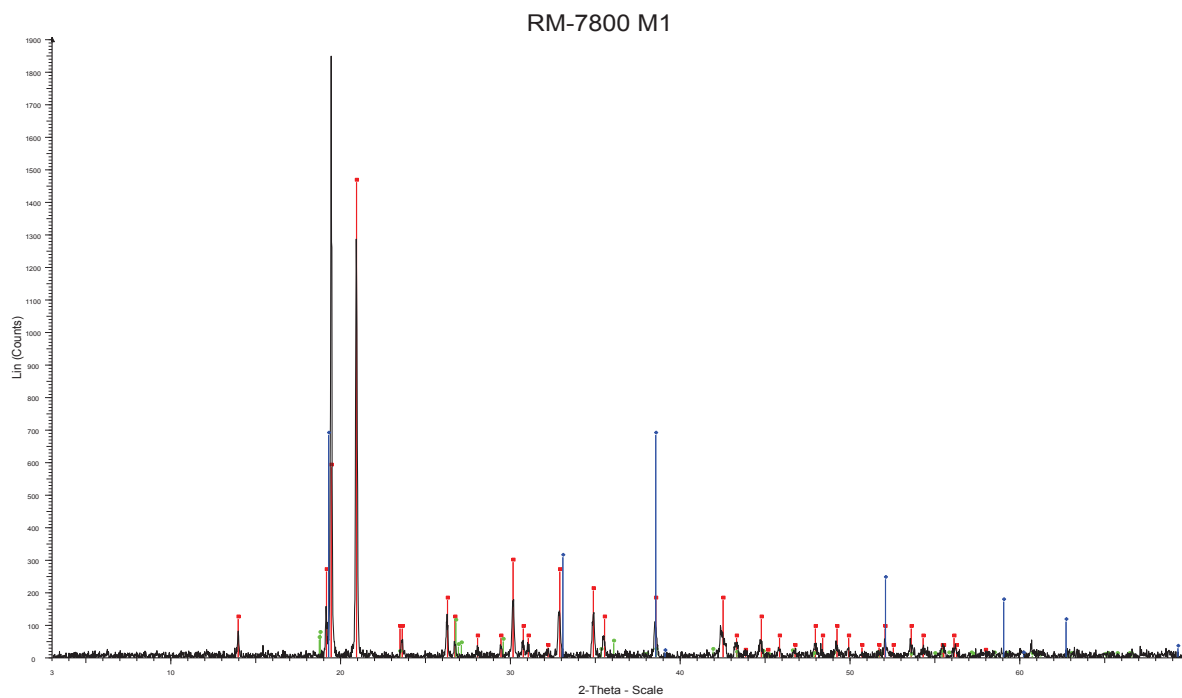


Figura AIII.2. Difractograma obtenido de la solución cristalizada que contiene níquel

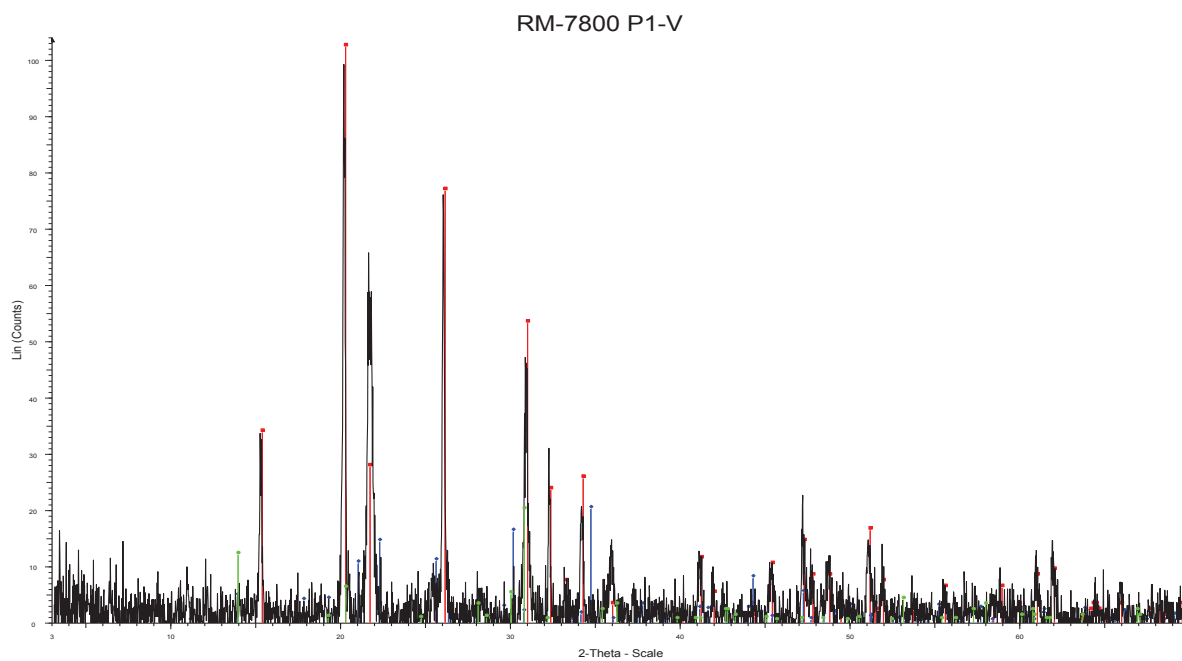


Figura AIII.3. Difractograma obtenido de la solución cristalizada que contiene vanadio

ANEXO IV

SELECCIÓN DE EQUIPOS

Ejemplo de cálculo para el dimensionamiento de tanques

- **Tanque para la lixiviación**

El volumen del tanque está en función de la capacidad de material que se desee lixiviar y un factor de sobrediseño.

Se trabajó con un porcentaje de sólidos de 10 %, para calcular el volumen de la solución se procede de la siguiente manera:

$$Flujo = 26100 \text{ kg/h}$$

La densidad de la solución es de $1,007 \text{ g/cm}^3$

Por lo tanto el volumen será:

$$V_l = \frac{m}{\rho} = \frac{26100 \text{ kg}}{1007 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}$$

$$V_l = 26,1 \text{ m}^3$$

El volumen obtenido se multiplica por un factor de sobredimensionamiento, se elige 1,2 para un sobredimensionamiento del 20 % y obtener el volumen real del tanque:

$$V_s = V_l \times f_{SD}$$

$$V_s = 26,1 \text{ m}^3 \times 1,2 = 31,3 \text{ m}^3$$

Para calcular la altura y el diámetro del tanque se usará una relación de 1,5.

$$h = 1,5 D_i$$

$$V_s = \pi r^2 h = 1,5x \pi x \frac{D_i^3}{4}$$

$$D_i = 3 m$$

$$h = 4,5 m$$

Para calcular el espesor del cilindro se usa la siguiente fórmula:

$$t_s = \frac{PR_i}{2SE - 0,6P} + f_c$$

Donde:

P es la presión dentro del tanque (psi)

Ri es el radio del tanque (in)

S es la resistencia del material

E es la eficiencia en la soldadura

fc factor de seguridad por la corrosión

La presión dentro del tanque corresponde a la presión hidrostática:

$$P_h = g \times \rho \times h$$

$$P_h = 9,8 \frac{m}{s^2} \times 1007 \frac{kg}{m^3} \times 4,5 m \times \frac{14,7 psi}{101325 Pa} = 6,4 (psi)$$

El tanque se construirá con acero AISI 304 porque se trabaja con ácidos fuertes. La resistencia de este material es 23937,82 psi, la eficiencia de soldadura normalmente es 0,85. El factor de seguridad es de 1mm porque el material es acero inoxidable y no se tendrá problemas graves de corrosión.

Con estos datos se procede a calcular el espesor:

$$t_s = \frac{6,4 \times 0,5}{(2 \times 23937,8 \times 0,85) - 0,6 \times 2,37} + \frac{1}{25,4} \text{ (in)}$$

$$t_s = 0,05 + \frac{1}{25,4} \text{ (in)} = 5,38 \text{ mm}$$

Este espesor se comparó con la siguiente tabla:

Tabla AIV.1. Espesores críticos

Diámetro del cilindro (m)	Espesor mínimo (mm)
1	5
1 a 2	7
2 a 2,5	9
2,5 a 3	10
3 a 3,5	12

Según la Tabla AIV.1 el espesor mínimo que deben tener los tanques de 3 m de diámetro es 10 mm por lo tanto se elegirá este valor y no el que se calculó. Como se tiene una presión de 6,4 psi la tapa del tanque puede ser plana o toriesférica. A continuación se muestran las ecuaciones para el cálculo de la altura, volumen y espesor de la tapa:

Altura

$$h_t = D_i - \sqrt{(rk + ri - D_i)(rk - ri - D_i)}$$

$$rk = 0,06 \times D_i = 0,18 \text{ m}$$

$$h_t = 0,24 \text{ (m)}$$

Volumen

$$V_t = 0,0809 \times D_i^3$$

$$V_t = 2,4 \text{ (m}^3\text{)}$$

Espesor

$$t_t = \frac{0,885 PL}{SE - 0,1P} + f_c$$

$$t_t = 2,5 \text{ (mm)}$$

El volumen total del tanque sería:

$$V_{Total} = V_s + V_t$$

$$V_{Total} = 31,2 + 2,4 = 33,6 \text{ m}^3$$

Para diseñar el sistema de agitación se procede de la siguiente manera:

- Sistema de agitación para el tanque de lixiviación

Según el proceso se escoge el sistema de agitación adecuado, a continuación se muestra en la Figura AIV.1 la información necesaria:

Selection Chart				Shape Relationships for Turbine Designs		
Service	Mixing Device	Range	Criteria	Tank Diameter to Impeller Dia. Ratio	Tank Height to Diameter Ratio	Impellers and Position
Blending	Turbine	—————	1. Volume Circulation	3:1 to 6:1	Unlimited	Single or Multiple
	Propeller	—————				
	Paddle	—————				
	Tank Vol.	————— → 1,000,000 Gals.				
Dispersion (Immiscible Systems)	Turbine	—————	1. Drop Size Control 2. Re-Circulation	3.0:1 to 3.5:1	1:1 to 1:2 in Staged Mixers	At/for Below Center Line of Liquid Charge
	Propeller	—————				
	Paddle	—————				
	Flow	————— → 1,000 Gals./Min.				
Reactions in Solution (Miscible Systems)	Turbine	—————	1. Intensity 2. Volume Circulation	2.5:1 to 3.5:1	1:1 to 3:1	Single or Multiple
	Propeller	—————				
	Paddle	—————				
	Charge Vol.	————— → 20,000 Gals.				
Dissolution	Turbine	—————	1. Shear 2. Volume Circulation	1.6:1 to 3.2:1	1:1 to 2:1	At/for Below Center Line of Liquid Charge
	Propeller	—————				
	Paddle	—————				
	Charge Vol.	————— → 10,000 Gals.				
Solids Suspension	Turbine	—————	1. Circulation 2. Velocity	2.0:1 to 3.5:1	1:1 to 1:2	Depending on Particle Size 1. Imp Diameter Off Bottom 2. On Bottom
	Propeller	—————				
	Paddle	—————				
	% Solids	————— → 100 %				
Gas Applications	Turbine	—————	1. Controlled Shear 2. Circulation 3. High Velocity	2.5:1 to 4.0:1	4:1 to 1:1	1. Multiple Lanes/ One Impeller Diameter Off Bottom 2. Self-Induce, Just Below Liquid Level
	Propeller	—————				
	Paddle	—————				
	Gas Vol.	————— → 5,000 cu. ft./min.				
High Viscosity Applications	Turbine	—————	1. Volume Circulation 2. Low Velocity	1.5:1 to 2.5:1	1:2 to 2:1	Single or Multiple
	Propeller	—————				
	Paddle	—————				
	Vis.	————— → 1,000,000 cps				
Heat Transfer	Turbine	—————	1. Volume Circulation 2. High Veloc. Across Transfer Surface	Related to Other Services	Depends on Other Services Being Performed	Single or Multiple, Impeller Opposite Transfer Surface when using Coils
	Propeller	—————				
	Paddle	—————				
	Charge Vol.	————— → 20,000 Gals.				
Crystallization or Precipitation	Turbine	—————	1. Circulation 2. Low Velocity 3. Shear Control	2.0:1 to 3.2:1	2:1 to 1:1	Single, At/for Below Center Line of Liquid Charge
	Propeller	—————				
	Paddle	—————				
	Charge Vol.	————— → 20,000 Gals.				

Figura AIV.1. Parámetros de selección del sistema de agitación (Sinnott, 2005)

Como en el proceso se trabajó con sólidos en suspensión según la Figura AIV.1 se recomienda usar turbinas o hélices. Se escogerá turbinas rushton por su versatilidad. Las relaciones para diseñar las turbinas Rushton son:

$$\frac{Di}{d} = 3$$

$$\frac{Wi}{d} = 0,2$$

$$\frac{Li}{d} = 0,25$$

$$\frac{Hi}{d} = 1$$

$$\frac{Wb}{Di} = 0,1$$

De los cálculos anteriores se obtuvo que el diámetro del reactor es: 3m; por lo tanto se tendrá:

$$\frac{Di}{d} = 3 \rightarrow d = 1m$$

$$\frac{Wi}{d} = 0,2 \rightarrow Wi = 0,2m$$

$$\frac{Li}{d} = 0,25 \rightarrow Li = 0,25m$$

$$\frac{Hi}{d} = 1 \rightarrow Hi = 1m$$

$$\frac{Wb}{Di} = 0,1 \rightarrow Wb = 0,3 m$$

Se asume una potencia de agitación, para ellos se puede usar la siguiente Figura:

Agitation	Applications	Power, kW/m ³
Mild	Blending, mixing	0.04–0.10
	Homogeneous reactions	0.01–0.03
Medium	Heat transfer	0.03–1.0
	Liquid-liquid mixing	1.0–1.5
Severe	Slurry suspension	1.5–2.0
	Gas absorption,	1.5–2.0
	Emulsions	1.5–2.0
Violent	Fine slurry suspension	>2.0

Figura AIV.2. Potencia requerida para algunos procesos (Sinnott, 2005)

Se escogió una potencia de 1,5 Kw/m³

$$Potencia = 1,5 \frac{Kw}{m^3} * 31,2 m^3 = 47,0 Kw$$

Se calcula el número de Reynolds, asumiendo un Ni=1 s⁻¹:

$$Re = \frac{Ni * \rho * d^2}{u} = \frac{1 * 1000 * 1}{0,01} = 989731$$

Con este valor se toma de la Figura AIV.3 el Número de potencia: Np

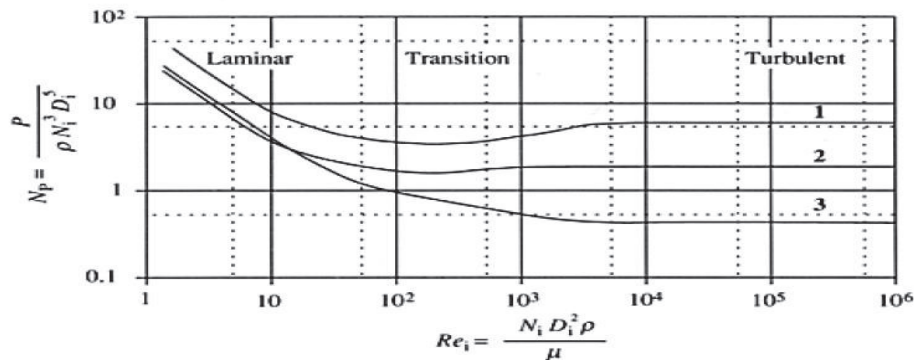


Figura AIV.3. Relaciones entre el Re y Np

(Sinnott, 2005)

Con el N_p se calcula el N_i real y se procede a un proceso iterativo hasta encontrar el N_i adecuado:

Tabla AIV.2. Datos del proceso iterativo

Ni asumido	Re	N_p	Ni calculado
1	989731	5,5	2,1
2,1	2040655	5,5	2,1

Con el número de Reynolds calculado con el N_i real se obtiene el N_Q de la siguiente gráfica:

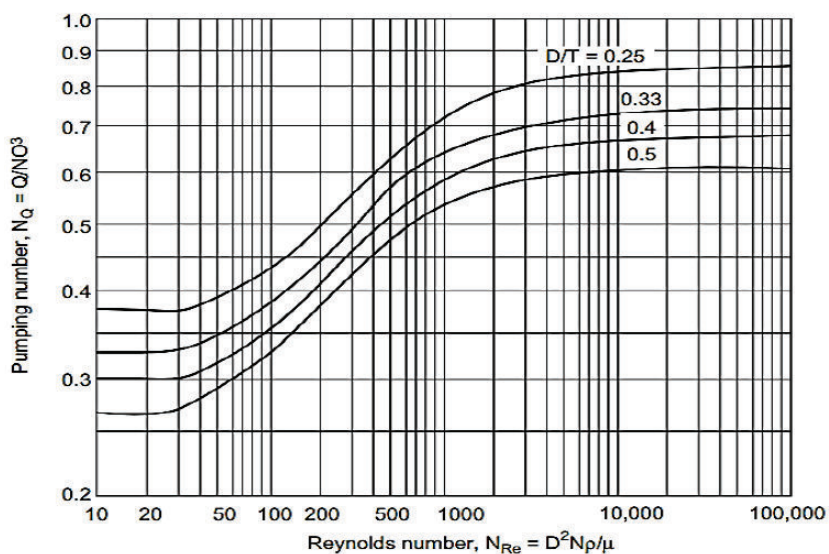


Figura AIV.4. Relaciones entre el Re y N_Q
(Sinnott, 2005)

Del número de bombeo N_Q se calcula el caudal y con el caudal la velocidad específica:

$$N_Q = 0,72 = \frac{Q}{Nid^3} \rightarrow Q = 1,4 \frac{m^3}{s}$$

$$V_s = \frac{Q}{A_t} = \frac{4Q}{\pi D_i^2} = 0,2 \frac{m}{s} \rightarrow 0,6 \frac{ft}{s}$$

El valor de la velocidad específica debe estar dentro del rango indicado en la Figura AIV.5 de acuerdo al proceso:

ft/sec	Description	ft/sec	Description
Liquid Systems			
0.1–0.2	low degree of agitation; a velocity of 0.2 ft/sec will a. blend miscible liquids to uniformity when specific gravity differences are less than 0.1 b. blend miscible liquids to uniformity if the ratio of viscosities is less than 100 c. establish liquid movement throughout the vessel d. produce a flat but moving surface	0.6–0.8	when uniform solids distribution must be approached; a velocity of 0.6 ft/sec will f. provide uniform distribution to within 95% of liquid level g. be suitable for slurry drawoff up to 80% of liquid level
0.3–0.6	characteristic of most agitation used in chemical processing; a velocity of 0.6 ft/sec will e. blend miscible liquids to uniformity if the specific gravity differences are less than 0.6 f. blend miscible liquids to uniformity if the ratio of viscosities is less than 10,000 g. suspend trace solids (less than 2%) with settling rates of 2–4 ft/min h. produce surface rippling at low viscosities	0.9–1.0	when the maximum feasible uniformity is needed. A velocity of 0.9 ft/sec will h. provide slurry uniformity to 98% of the liquid level i. be suitable for slurry drawoff by means of overflow
0.7–1.0	high degree of agitation; a velocity of 1.0 ft/sec will i. blend miscible liquids to uniformity if the specific gravity differences are less than 1.0 j. blend miscible liquids to uniformity if the ratio of viscosities is less than 100,000 k. suspend trace solids (less than 2%) with settling rates of 4–6 ft/min l. produce surging surface at low viscosities	Gas Dispersion	
		0.1–0.2	used when degree of dispersion is not critical to the process; a velocity of 0.2 ft/sec will a. provide nonflooded impeller conditions for coarse dispersion b. be typical of situations that are not mass transfer limited
		0.3–0.5	used where moderate degree of dispersion is needed; a velocity of 0.5 ft/sec will c. drive fine bubbles completely to the wall of the vessel d. provide recirculation of dispersed bubbles back into the impeller
		0.6–1.0	used where rapid mass transfer is needed; a velocity of 1.0 ft/sec will e. maximize interfacial area and recirculation of dispersed bubbles through the impeller
Solids Suspension			
0.1–0.2	minimal solids suspension; a velocity of 0.1 ft/sec will a. produce motion of all solids with the design settling velocity b. move fillets of solids on the tank bottom and suspend them intermittently		
0.3–0.5	characteristic of most applications of solids suspension and dissolution; a velocity of 0.3 ft/sec will		

[Chemineer, Co. Staff, *Chem. Eng.*, 102–110 (26 April 1976); 144–150 (24 May 1976); 141–148 (19 July 1976)].

Figura AIV.5. Resultados de agitación en función de la velocidad específica (Sinnott, 2005)

Cómo nuestro proceso se trata de sólidos en suspensión el rango de velocidades está entre: 0,1 - 1 ft/s, por lo tanto el valor calculado si está dentro del rango

Donde:

μ : Viscosidad del filtrado

α : Resistencia específica del cake (promedio)

c : Masa de sólidos depositados por volumen de filtrado

S= Factor de compresibilidad del filtrado

ΔP =Caída de presión a través del filtro

$$A = \left(\frac{7,13 \times 10^{-1} * (7,25)^{0,1-1}}{2 * 60} \right)^{1/2} * 26,1 \times 10^6 \text{ ml}$$

$$A = 120000 \text{ cm}^2 = 12,0 \text{ m}^2$$

- **Celdas de flotación**

El volumen de las celdas de flotación está en función del flujo que se desea concentrar, este valor corresponde a la solución acuosa obtenida en el proceso de extracción por solventes.

$$\text{Flujo} = 24354,5 \text{ kg/día}$$

El tiempo del proceso de flotación en los ensayos experimentales es de 10 minutos, por lo tanto:

$$\text{Volumen requerido} = 24354,5 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \times 10 \text{ min} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1050 \text{ kg}} = 0,16 \text{ m}^3$$

El volumen real de la celda de flotación se calcula con la siguiente relación:

$$\text{Volumen real} = \frac{\text{Volumen requerido}}{0,75}$$

$$\text{Volumen real} = \frac{0,16 \text{ m}^3}{0,75} = 0,21 \text{ m}^3$$

El número de celdas de flotación se calcula con la siguiente expresión:

$$\text{Número de celdas} = \frac{\text{Flujo} \times \text{tiempo total}}{\text{Volumen real}}$$

$$\text{Número de celdas} = \frac{24354,5 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \times 0,027 \text{ día} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1050 \text{ kg}}}{0,21 \text{ m}^3}$$

$$\text{Número de celdas} = 3$$

- **Secadores**

En la Figura AIV.7 se muestra una guía para la selección de secadores:

Particle property	Spray dryer	Pneumatic dryer	Fluidised-bed dryer
Initial moisture greater than 80 per cent	Yes	No	No
Too dry to pump	No	Yes	Yes
Wet enough to pump but moisture less than 80 per cent	Yes	Yes	No
Solids in dissolved state	Yes	No	No
Partially dry but sticky particles	Yes	No	No
Fragile particles	Yes	No	Possible
Very small particles	Yes	Yes	No
Residence time (s)	3–10	1–10, often less than 1	Widely variable, greater than 10
Heat sensitive material	Yes	Yes	No
Relative drying speed	Third	First	Second

Figura AIV.7. Parámetro de selección de un secador
(Sinnott, 2005)

Se escogió secadores en spray porque las soluciones enriquecidas tienen una humedad mayor al 80 %, con los flujos se eligió los secadores necesarios.

HOJAS DE ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS

Tabla AIV.3. Hoja de especificación de tolva de almacenamiento de catalizador agotado

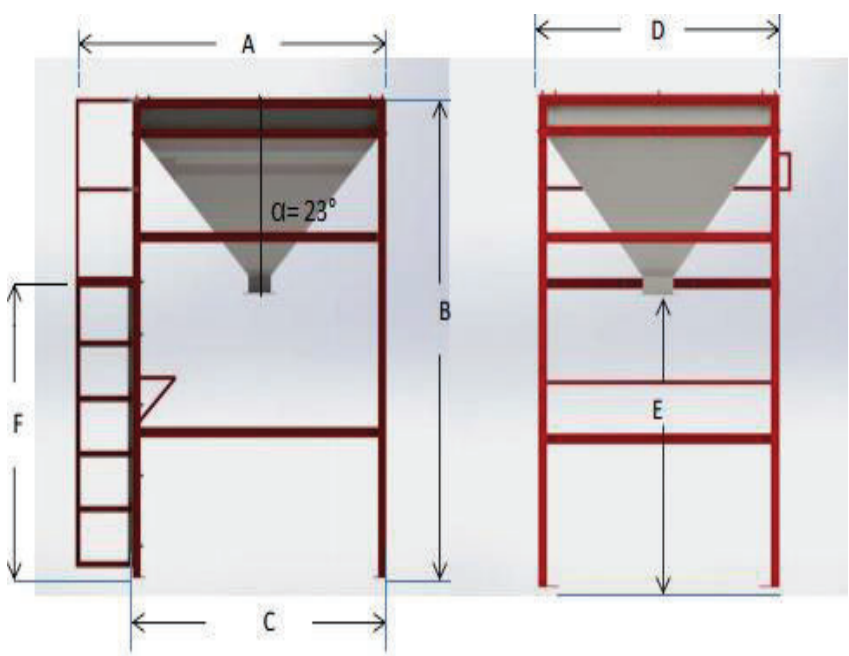
HOJA DE ESPECIFICACIÓN N° 1		
Nombre del equipo: Tolva (TK-101)		
Fabricante: VEGA	Modelo: TEE-1.2	Material de construcción: Acero inoxidable
		Número en planta: 1
Dimensiones: Longitud: 2500 mm Ancho: 2850 mm Altura: 2000 mm		Parámetros de diseño: Flujo: 2000 kg/día Volumen: 2 m ³ $\alpha = 23^\circ$
Principio de funcionamiento: Equipo que permite dosificar materiales gruesos a equipos de alimentación a gran escala.		
Modalidad de operación: Continuo		
Esquema del equipo:		
		

Tabla AIV.4. Hoja de especificación de tamiz vibratorio

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N° 2		
Nombre del equipo: Tamiz vibratorio (S-101)		
Fabricante: Yu tong	Modelo: FS0.6x2.0	Material de construcción: Acero inoxidable
		Número en planta: 1
Dimensiones: Longitud: 2100 mm Ancho: 750 mm Altura: 780 mm		Parámetros de diseño: Flujo: 2000 kg/día Potencia: 0,4 Kw Voltaje: 380 V Malla: #16
Principio de funcionamiento: Se compone de una unidad central, tela de pantalla, bock excéntrico, el motor eléctrico, el resorte de la frotación y el acoplador. Mientras que la pantalla se mueve alrededor, se clasifican los materiales. Su estructura de varias capas le ayuda a realizar su tarea con alta eficacia.		
Modalidad de operación: Continuo		
Esquema del equipo:		

Tabla AIV.5. Hoja de especificaciones del tanque de lixiviación

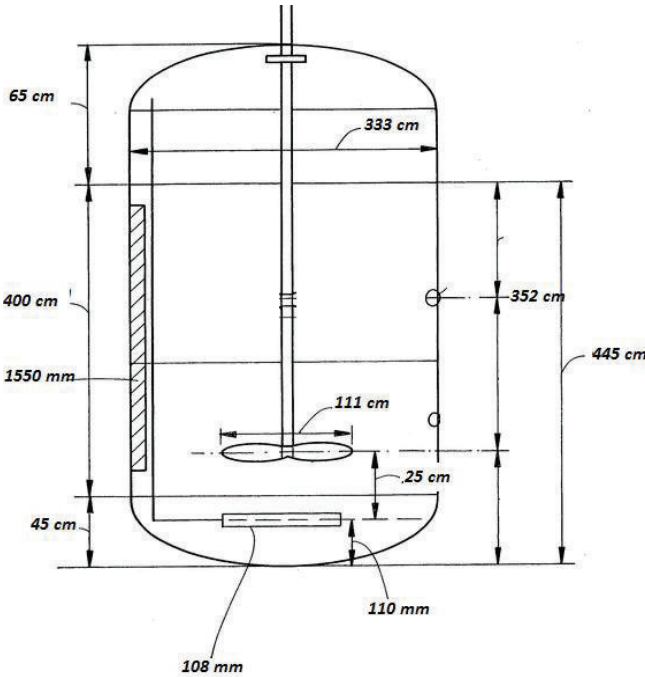
HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°3		
Nombre del equipo: Tanque para lixiviación (TK-102)		
Fabricante:	Modelo:	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
Construcción en base al diseño	N/A	Número en planta: 1
Dimensiones: V tanque: 31,3 m ³ Di: 3,0 m Altura tanque: 4,5 m Espesor tanque: 10 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 1,3mm V tapa: 2,5 m ³	Parámetros de diseño: Capacidad: 26100 kg/día Presión: 1 bar Temperatura: 20 °C Potencia de agitación: 47 Kw Sistema de agitación: turbina rushton	
Principio de funcionamiento: Por la parte superior ingresa el material a lixivarse y la solución que se usará como agente lixivante, mediante un sistema de agitación (Tipo: turbina rushton) permite recuperar la solución de interés.		
Modalidad de operación: Batch		
Esquema del equipo: 		

Tabla AIV.6. Hoja de especificaciones de tanque de preparación de soluciones

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°4		
Nombre del equipo: Tanque preparación de soluciones (TK-103)		
Fabricante:	Modelo:	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
Construcción en base al diseño	N/A	Número en planta: 1
Dimensiones: V tanque: 29,0 m ³ Di: 2,8 m Altura tanque: 4,4 m Espesor tanque: 10 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 2,3 mm V tapa: 2,5m ³ Agitación: Turbina rushton	Parámetros de diseño: Capacidad: 23600 kg/día Presión: 1 bar Temperatura: 20°C Potencia de agitación: 29Kw Sistema de agitación: turbina rushton	
Principio de funcionamiento: Tanque con sistema de agitación en donde se prepara la solución de ácido sulfúrico 250 g/L para el proceso de lixiviación.		
Modalidad de operación: Batch		
Esquema del equipo:		

Tabla AIV.7. Hoja de especificaciones del filtro rotatorio

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°5		
Nombre del equipo: Filtro rotatorio (F-101)		
Fabricante: Grupo TEFSA	Modelo: TSF 13,1/30	Material de construcción: Acero inoxidable Número en planta: 1
Dimensiones: Longitud: 4,7 m Ancho: 2,3 m Altura: 2,0 m Número de celdas: 14 Ancho del tambor: 3 m	Parámetros de diseño: Capacidad: 26100 kg/día Presión: 10 psi Potencia: 3,0 Kw Área filtrante: 12,0 m ²	
Principio de funcionamiento: La solución a filtrar entra a través de la superficie lateral del tambor , es decir por los paneles de malla, en dirección fuera-dentro, y sale filtrada siguiendo como dirección la del eje del tambor.		
Modalidad de operación: Continuo		
Esquema del equipo:		

Tabla AIV.8. Hoja de especificaciones tanque de preparación solución orgánica

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°6		
Nombre del equipo: Tanque de mezcla (TK-104)		
Fabricante: Construcción en base al diseño	Modelo: N/A	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 1
Dimensiones: V tanque: 28 m ³ Di: 2,9 m Altura tanque: 4,4 m Espesor tanque: 10 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 7mm V tapa: 2,5m ³ Agitación: Turbina rushton	Parámetros de diseño: Capacidad: 17640 kg/día Temperatura: 20 °C Presión: 1 bar Potencia sistema de agitación: 25Kw	
Principio de funcionamiento: Recipiente provisto de agitación para llevar a cabo una disolución.		
Modalidad de operación: Batch		
Esquema del equipo:		

Tabla AIV.9. Hoja de especificaciones de tanque de extracción por solventes

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°7		
Nombre del equipo: Tanque para extracción por solventes (TK-105)		
Fabricante: Construcción en base al diseño	Modelo: N/A	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 1
Dimensiones: V tanque: 48,0 m ³ Di: 3,4 m Altura tanque: 5,2 m Espesor tanque: 12 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 5,3 mm V tapa: 3,3 m ³	Parámetros de diseño: Capacidad: 41998,1 kg/día Presión: 1 bar Temperatura: 20°C Potencia de agitación: 70Kw Sistema de agitación: turbina rushton	
Principio de funcionamiento: Tanque con sistema de agitación en donde se realiza el proceso de extracción por solventes		
Modalidad de operación: Batch		
Esquema del equipo:		

Tabla AIV.10. Hoja de especificaciones del tanque de decantación

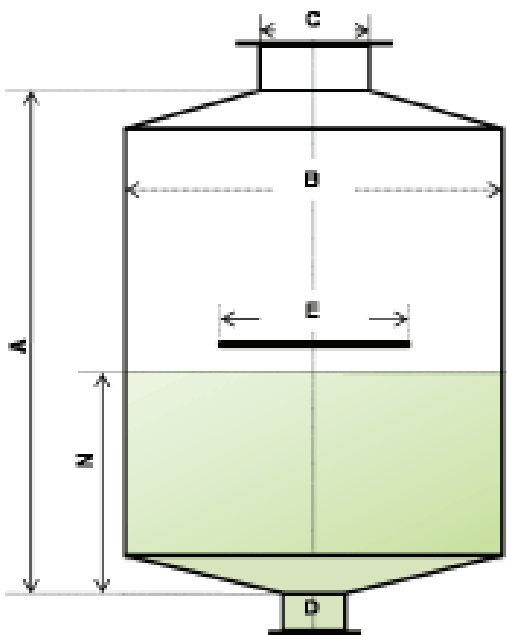
HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°8		
Nombre del equipo: Tanque para decantación (TK-106)		
Fabricante: Construcción en base al diseño	Modelo: N/A	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 1
Dimensiones: V tanque: 48,0 m ³ Di: 3,4 m Altura tanque: 5,2 m Espesor tanque: 12 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 5,3 mm V tapa: 3,3 m ³	Parámetros de diseño: Capacidad: 41998,1 kg/día Presión: 1 bar Temperatura: 20°C	
Principio de funcionamiento: Tanque sin sistema de agitación en donde se realiza el proceso de separación de las fases orgánicas e inorgánicas.		
Modalidad de operación: Batch		
Esquema del equipo:		
 <p>El diagrama muestra un tanque de decantación con un cuerpo cilíndrico y un fondo tronco-cónico. Se indican las siguientes dimensiones: A es la altura total del tanque; B es el diámetro interno del cuerpo cilíndrico; C es el diámetro de la tapa torisférica superior; D es el diámetro de la base tronco-cónica inferior; E es el diámetro de un elemento horizontal interno; y M es la altura del líquido contenido en el tanque.</p>		

Tabla AIV.11. Hoja de especificaciones del tanque de purificación

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°9		
Nombre del equipo: Tanque para purificación (TK-107)		
Fabricante: Construcción en base al diseño	Modelo:	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
	N/A	Número en planta: 1
Dimensiones: V tanque: 50,0 m ³ Di: 3,5 m Altura tanque: 5,2 m Espesor tanque: 12 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 6,3 mm V tapa: 3,3 m ³	Parámetros de diseño: Capacidad: 42021,1 kg/día Presión: 1 bar Temperatura: 20°C Potencia de agitación: 50 Kw Sistema de agitación: turbina rushton	
Principio de funcionamiento: Tanque con sistema de agitación en donde se realiza el proceso de extracción por solventes		
Modalidad de operación: Batch		
Esquema del equipo:		

Tabla AIV.12. Hoja de especificaciones para el tanque de decantación

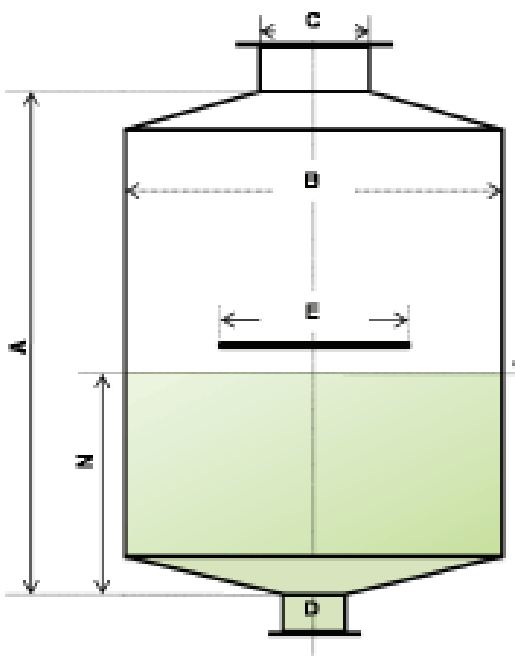
HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°10		
Nombre del equipo: Tanque para decantación (TK-108)		
Fabricante: Construcción en base al diseño	Modelo: N/A	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 1
Dimensiones: V tanque: 50,0 m ³ Di: 3,5 m Altura tanque: 5,2 m Espesor tanque: 12 mm Tapa: Toriesférica Espesor Tapa: 6,3 mm V tapa: 3,3 m ³	Parámetros de diseño: Capacidad: 42021,1 kg/día Presión: 1 bar Temperatura: 20°C	
Principio de funcionamiento: Tanque con sistema de agitación en donde se realiza el proceso de extracción por solventes		
Modalidad de operación: Batch		
Esquema del equipo:		
 <p>El diagrama muestra un tanque de decantación con un cuerpo cilíndrico y un fondo cónico. Se indican las siguientes dimensiones: A es la altura total del tanque; B es el diámetro interno del cuerpo cilíndrico; C es el diámetro de la tapa torisférica superior; D es el diámetro de la base cónica inferior; E es el diámetro de un elemento de agitación interno; y N es la altura del líquido contenido en el tanque.</p>		

Tabla AIV.13. Hoja de especificaciones del banco de celdas de flotación

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°11		
Nombre del equipo: Banco de celdas de flotación (V-101)		
Fabricante: Metso	Modelo: RCS 0,8	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 1
Dimensiones: V celda: 0,21 m ³ Diámetro: 1100 mm Altura: 1790 mm	Parámetros de diseño: Capacidad: 24354,5 kg/día Requerimiento de aire: 1m ³ /min Potencia por celda: 5,5 Kw Presión: 1 bar Temperatura: 20°C	
Principio de funcionamiento: Banco de 3 celdas de flotación donde se logra concentrar un metal de interés.		
Modalidad de operación: Continuo		
Esquema del equipo:		
<p style="text-align: center;">Transmisión correa en V.</p>		

Tabla AIV.14. Hoja de especificaciones de secador spray

HOJA DE ESPECIFICACIÓN N°12		
Nombre del equipo: Secador spray (D-101), (D-102), (D-103)		
Fabricante: GEA	Modelo: RCS 0,8	Material de construcción: Acero inoxidable AISI 316
		Número en planta: 3
Dimensiones: Diámetro: 9 m Altura: 25 m Ancho: 12 m Longitud: 15 m	Parámetros de diseño: Capacidad: 24381,2 kg/día Evaporación de agua: 14332 L/h Consumo combustible: 14000 kcal/h Potencia: 300 Kw Temperatura: 100 °C	
Principio de funcionamiento: Banco de 3 celdas de flotación donde se logra concentrar un metal de interés.		
Modalidad de operación: Continuo		
Esquema del equipo:		