

Operational variable effects on heavy metals acid leaching present in *fly ash*

Lourdes Piña, Eligleys Dorante, César García, José A. González y Karina Martínez
Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.
Maracaibo, Venezuela. cgarcía@luz.ve

Abstract

In this research work the operational variable effects are analyzed on vanadium and nickel acid leaching, both present in fly ash from fuel oil combustion. The samples used correspond to fly ash coming from a thermoelectric plant. The extraction procedure includes batch acid leaching varying: temperature, particle size, acid concentration and stirring time. Metal content is determined by atomic absorption spectrophotometry. The following leaching conditions gave good vanadium recovery: a) 20% sulfuric acid, 40°C, original sample, 6 hours contact time and 4230 mgV/L maximum concentration. b) 20% nitric acid, 50°C, original sample, 6 hours contact time and 3869 mgV/L maximum concentration. c) 20% hydrochloric acid, 50°C, original sample, 4 hours contact time and 4290 mgV/L maximum concentration (with 100% extraction). The following leaching conditions gave good nickel recovery: a) 20% sulfuric acid, 40°C, original sample, 2 hours contact time and 294.50 mgNi/L maximum concentration. b) 20% Nitric acid, 50°C, original sample, 6 hours contact time and 325 mgNi/L maximum concentration. c) 20% Hydrochloric acid, 50°C, original sample, 6 hours contact time and 373.50 mgNi/L maximum concentration. Vanadium and Nickel have been efficiently recovered from oil fly ash.

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

Efecto de las variables operacionales en la lixiviación ácida de metales pesados presentes en el *fly ash*

Resumen

En este trabajo se analiza el efecto de las variables operacionales en la lixiviación ácida de vanadio y níquel presentes en las cenizas producidas por la combustión del fuel oil. La muestra utilizada corresponde a las cenizas volantes provenientes de una planta termoelectrica. Se utilizó un procedimiento de extracción que comprende: lixiviación ácida por carga con variación de temperatura, tamaño de partícula, grado de concentración del ácido y tiempo de agitación. La cuantificación del contenido de metales, se realiza por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Para la óptima recuperación de vanadio, las condiciones operacionales de lixiviación encontradas fueron: a) Ácido sulfúrico al 20%, 40°C, muestra original, 6 horas de contacto y concentración máxima de 4230 mgV/L. b) Ácido nítrico al 20%, 50°C, muestra original, 6 horas de contacto y concentración máxima de 3869 mgV/L. c) Ácido clorhídrico al 20%, 50°C, muestra original, 4 horas de contacto y concentración máxima de 4290 mgV/L (con una extracción del 100%). En el caso del níquel, las condiciones operacionales de lixiviación óptima encontradas fueron: a) Ácido sulfúrico al 20%, 40°C, muestra original, 2 horas de contacto y concentración máxima de 294.50 mgNi/L. b) Ácido nítrico al 20%, 50°C, muestra original, 6 horas de contacto y concentración máxima de 325 mgNi/L. c) Ácido clorhídrico al 20%, 50°C, muestra original, 6 horas de contacto y concentración máxima de 373.50 mgNi/L. El proceso investigado en este trabajo permite la recuperación eficiente de Vanadio y Níquel, a partir de las cenizas volantes provenientes de la combustión del fuel oil.

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

Introducción

La energía eléctrica es un medio que no plantea ningún problema de contaminación, pero si lo plantean las emisiones producidas por las centrales térmicas que utilizan como medio de trabajo, para producir energía eléctrica, vapor de agua. En el sistema de generación de vapor, intervienen dos procesos que son los responsables de los principales problemas de contaminación. Estos son: la combustión de combustible fósil para generar energía calórica que se transfiere al vapor, y la refrigeración para la condensación de vapor. En el primer proceso, el agua desmineralizada es convertida en vapor en el interior de las calderas por medio del calor que se produce por la combustión de fuel oil (Bunker C). Los gases de combustión salen por un ducto y en su camino se encuentran con un precipitador multiciclónico y un sistema neumático para el transporte y recolección de cenizas volantes [1].

En las plantas termoeléctricas se genera una gran cantidad de cenizas volantes, las cuales son eliminadas como desecho. Recientemente desde el punto de vista ambiental y de la conservación de los recursos, el uso de estas cenizas se ha hecho atractivo. Uno de sus más prometedores usos es la recuperación de metales de valor. Las cenizas volantes provenientes de la combustión de fuel oil contienen metales como vanadio y níquel, junto con el hierro y aluminio, entre otros.

La presencia de alto contenido de metales en las muestras de cenizas y su posible recuperación resulta interesante para Venezuela, que ha sido un productor importante de petróleo desde hace varias décadas, con un contenido de vanadio en el rango de 100 a 1200 ppm [2].

En este trabajo, se usaron cenizas provenientes de la planta termoeléctrica "Ramón Laguna" ubicada en Maracaibo, la cual posee unidades de combustión que pueden trabajar con gas natural o fuel oil. Dependiendo de los requerimientos energéticos, y en consecuencia de la demanda de combustible, dicha planta genera mensualmente un promedio aproximado de 50 toneladas de cenizas, siendo posible alcanzar un máximo de hasta 280 ton/mes, en casos excepcionales. Las cenizas se producen a partir de la combustión del fuel oil, y la cantidad mensual ge-

nerada está en función de la mayor o menor utilización del fuel oil frente al gas natural [1].

El fuel oil (Bunker C o aceite combustible Nº 6) contiene de 18 a 500 ppm de vanadio y níquel en moléculas orgánicas complejas, principalmente porfirinas, que no se pueden refinar económicamente, para eliminarlas. También puede contener sales, arena, herrumbre y polvo, que le dan al combustible un contenido típico de cenizas de 0,01 a 0,5% en peso.

Durante la combustión, los materiales que forman cenizas se convierten en óxidos que interactúan para formar una gran variedad de compuestos químicos inorgánicos constituido principalmente por: Oxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de silicio (SiO_2), óxidos de hierro (Fe_2O_3 férrico y Fe_2O_4 ferroso), óxidos de magnesio (MgO), de calcio (CaO) y de níquel (NiO), conjuntamente con trióxido de vanadio (V_2O_3), pentóxido de vanadio (V_2O_5), vanadato férrico ($Fe_2O_3 \cdot 2 V_2O_5$) y otros vanadatos de sodio y níquel [3].

En investigaciones anteriores, como: Valbuena *et al.* [2] analizaron la recuperación del vanadio en forma de pentóxido de vanadio (V_2O_5) a partir de las cenizas volantes del fuel oil utilizado para generar energía en la planta eléctrica "Ramón Laguna" de ENELVEN situada en Maracaibo. Ellos analizaron el proceso de lixiviación por carga con los ácidos sulfúrico y nítrico en concentraciones de 50%, 30% y 20% (v/v) y el ácido oxálico en concentraciones de 0,5%, 1,0% y 2,0%(p/p), cada ácido se utilizó por separado. Sus resultados indican que la mayor recuperación de vanadio se obtuvo para la muestra de 40-90 mesh y tiempo de agitación de 6 horas, utilizando como solución lixivante ácido sulfúrico al 20%, y temperaturas 70-90°C, ácido nítrico al 20% y temperaturas de 85-90°C y ácido oxálico con una concentración de 2% p/p y temperatura de 60°C.

Akita *et al.* [4] estudiaron la recuperación de vanadio y níquel a partir de unas cenizas volantes provenientes de la combustión de aceites pesados, mediante proceso de lixiviación de dos etapas, llevados a cabo a presión atmosférica sin calcinación. En la lixiviación, el níquel es disuelto con NH_4Cl en el primer paso, seguido de la lixiviación del vanadio con Na_2CO_3 , en el segundo paso. El níquel fue recuperado del licor de lixiviación con un rendimiento de 87% precipitándole con

Na_2S . Para recuperar el vanadio, el cual está en una concentración relativamente baja en el licor lixiviante, se concentró el solvente de extracción con tri-*n*-octil amina (TOA), antes de la cristalización con NH_4Cl . La data experimental mostró que la concentración de vanadio en la solución despojadora es incrementada cerca de 15 veces con respecto al licor lixiviante, el cual resulta en un rendimiento del 78% como cristales de NH_4VO_3 .

Zou [5] estudió la extracción de sales de Mo y Ni asociados a un mineral Mo-Ni, haciendo uso de una solución ácida diluida; el método comprende: (1) una oxidación-lixiviación del mineral Mo-Ni, en un horno con una solución acuosa que contiene entre 45-65% H_2SO_4 y 18-29% NH_4NO_3 , a una temperatura entre 70-90°C y una relación sólido:líquido 1:3-5 por espacio de 1.5-4 h, (2) extracción del solvente de lixiviación con soluciones orgánicas entre 10-40°C, (3) separación con H_2SO_4 primero, para obtener NiSO_4 y luego con TBP-octanol entre 10-35°C para obtener $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, y (4) obtención de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ como subproducto. El mineral contiene entre 4-8% p/p Mo, 2.5-4% p/p Ni y alrededor de 23% p/p de S. La recuperación de Mo resultó de 90% y 94% de Ni, respecto a la cantidad que había originalmente.

Por otro lado Zou [6] estudió otro método para la extracción de sales de Mo y Ni, a partir del mismo mineral utilizando una solución alcalina diluida; el método comprende: (1) oxidación-lixiviación del mineral, en un horno con una solución entre 15-65% NH_4OH que contiene 18-29% NH_4NO_3 , a una temperatura entre 70-90°C y una relación sólido:líquido 1:3-5 por espacio de 1.5-4 h, (2) ebullición de la solución de lixiviación para recirculación de NH_3 y el solvente de extracción de lixiviación con soluciones orgánicas, (3) separación y obtención de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, y (4) evaporación del residuo entre 90-110°C y un pH de 2 para obtener NiSO_4 . El porcentaje de recuperación en este caso es, para el Mo mayor al 80% y para el Ni mayor al 88%.

Virnig *et al.* [7] desarrollaron un proceso para la recuperación de Ni y Co, a partir del mineral laterita, por medio de soluciones amoniacaes. El proceso envuelve una lixiviación ácida, seguida por una precipitación de los metales con un hidróxido y luego el precipitado es sometido a lixiviación con NH_3 .

El objetivo general del presente trabajo, es analizar el efecto de las variables operacionales en la lixiviación ácida de metales pesados presentes en las cenizas del fuel oil. Como objetivos específicos se planteó estudiar los efectos del tamaño de partícula, grado de concentración del ácido y temperatura de la solución en la recuperación de vanadio y níquel por lixiviación ácida de las cenizas volantes provenientes de la combustión del fuel oil.

Metodología Experimental

Las cenizas del fuel oil utilizadas, fueron tomadas del sitio de almacenamiento de la planta termoeléctrica Ramón Laguna, ubicada en la Avenida Los Haticos, sector La Arreaga, municipio Maracaibo, estado Zulia, Venezuela, para ser estudiadas en su forma entera, bajo tres denominaciones, según su tamaño: muestra original (la cual corresponde a la muestra sin previo proceso de tamizado), 40-90 mesh y 90-160 mesh, a fin de evaluar las posibles diferencias entre ellas. La caracterización de las cenizas se hizo mediante una distribución granulométrica de las mismas, por tamizado y clasificación entre porciones pulverizadas y regulares. Para la medición de la concentración de metales, se utilizó la técnica de absorción atómica, previa destrucción de la materia orgánica [8]. Los metales considerados fueron: níquel y vanadio. En el proceso de lixiviación, se separa una fracción soluble de una fase sólida permeable e insoluble. Para los ensayos por carga, un volumen de solución ácida es puesta en contacto con una masa de *fly ash* variando el tiempo, temperatura y agitación del sistema y granulometría.

Los ensayos de lixiviación se realizaron por carga y mediante agitación constante con muestras de 2,0 g de cenizas en contacto con 20,0 mL de solución lixiviante, y a las temperaturas de 21°C (temperatura ambiente), 40 y 50°C. Se utilizaron como agentes lixiviantes agua desionizada y ácidos inorgánicos: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl). Para cada tamaño de partícula, la lixiviación se llevó a cabo con cada solución lixiviante utilizando tres concentraciones diferentes de ácido (5, 10 y 20% p/p). Las concentraciones de metales en solución fueron medidas para tiempos de contacto de 0, 1/2, 1, 2, 4 y 6 horas, en cada caso.

Las determinaciones de la concentración del metal en solución se realizaron mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica con Llama, en un instrumento Marca Perkin Elmer, Modelo 3030B. Los ensayos se realizaron mediante la utilización de un equipo de agitación mecánica de brazos, marca Bench Scale Equipment, Modelo Kinectics Kit, con control de agitación y de tiempo, en el cual se colocan los envases de vidrio, debidamente sellados, que contenían la solución lixiviante con las cenizas. Para los ensayos a temperaturas distintas a la del ambiente se utilizó un baño, con control de temperatura donde se fija la temperatura a la cual se desea la operación de lixiviación.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presenta la determinación de metales (vanadio y níquel) para tres rangos de tamaño de partícula: muestra original, 40-90 mesh y 90-160 mesh. Se observa que para la muestra original el contenido de metales es ma-

yor, con respecto a los otros dos tamaños de partícula, lo que quiere decir que el metal está distribuido uniformemente en toda la masa de cenizas.

La Figura 1 muestra el efecto del tiempo de agitación sobre la recuperación de vanadio, utilizando una solución de ácido clorhídrico, a 50°C y una muestra de cenizas original. Puede apreciarse que la recuperación del metal aumenta con el tiempo de agitación. Sin embargo, esto sólo es apreciable hasta tener al menos una hora de agitación. Durante el resto del tiempo hay poco cambio en la concentración ya que se ha logrado la máxima extracción posible. Las variaciones observadas pueden estar dentro del error experimental. De la misma manera en la Figura 2, se muestra el efecto del tiempo de agitación sobre la recuperación de níquel, en una solución de ácido clorhídrico, a 50°C y para una muestra de cenizas original. Se nota un mayor tiempo de contacto necesario para alcanzar la máxima extracción.

Tabla 1
Determinación de metales por Espectrofotometría de Absorción Atómica

Metal Cuantificado (mg metal/g ceniza)	Muestra Original	40-90 mesh	90-160 mesh
V (mg V/g ceniza)	43,00	33,30	37,00
Ni (mg Ni/g ceniza)	3,74	2,97	3,21

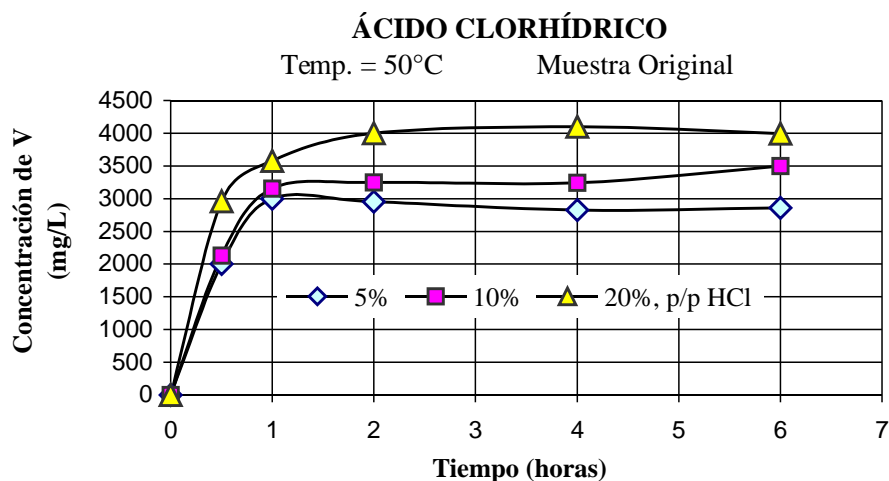


Figura 1. Efecto del tiempo de agitación sobre la lixiviación del vanadio como función del grado de concentración de ácido clorhídrico.

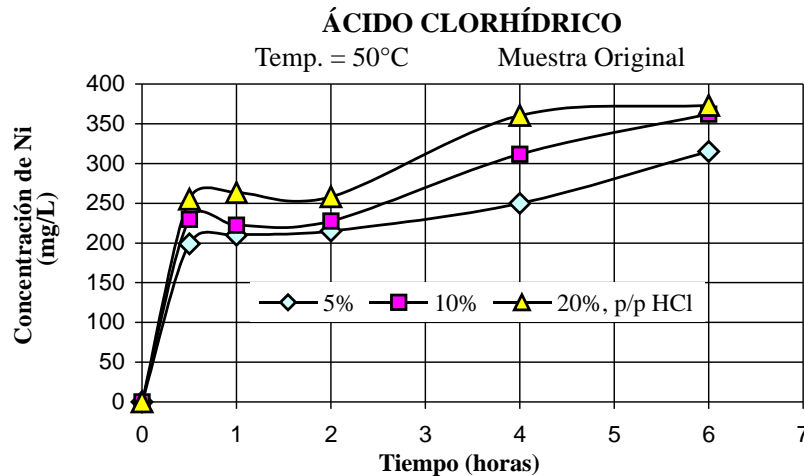


Figura 2. Efecto del tiempo de agitación sobre la lixiviación del níquel como función del grado de concentración de ácido clorhídrico.

Efecto del grado de concentración del ácido

En las Figuras 1 y 2, se muestran gráficos de concentración del metal en función del tiempo de agitación, para las diferentes concentraciones de ácido clorhídrico utilizadas (5, 10 y 20% p/p). Se observa que, a medida que aumenta el grado de concentración del ácido, la cantidad de metal extraído en solución es mayor, para un mismo tiempo de agitación, a una misma temperatura y rango de partícula seleccionado. Esto implica que la velocidad de lixiviación del metal es dependiente del grado de concentración del ácido. En la Figura 1, puede observarse, que para el caso del vanadio, en una solución de ácido clorhídrico a 50°C y muestra original, a la primera hora del proceso, con una solución del 5%, se recupera cerca del 70% del total de vanadio presente en el sólido (Tabla 1), mientras que para una solución al 10%, se recupera un 73%, y para un 20% p/p, es recuperado un 83%. En la Figura 2, puede observarse, que para el caso del níquel, en una solución de ácido clorhídrico a 50°C y muestra original, a la primera hora del proceso, con una solución del 5%, se recupera cerca del 56% del total de níquel presente en el sólido, mientras que para una solución al 10%, se recupera un 59%, y para un 20% p/p, es recuperado un 70%.

Efecto del tamaño de partícula

El efecto del tamaño de partícula fue estudiado para tres rangos de tamaño, muestra origi-

nal, 40-90 mesh y 90-160 mesh (Tabla 1). El proceso de extracción se llevó a cabo variando la temperatura y la concentración del ácido. Para cada uno de estos ensayos se encontró que la concentración más alta del metal recuperado se obtuvo para las muestras de ceniza original. Esto indica que es necesario incorporar todas las partículas para asegurar una lixiviación óptima de los metales estudiados.

Efecto de la temperatura

El efecto de la variación de temperatura sobre la recuperación del metal fue estudiada para un rango de 21 a 50°C. Gráficas de concentración de vanadio en función de temperatura se muestran en las Figuras 3 y 4, para el ácido sulfúrico y ácido nítrico, respectivamente. En la Figura 3, en el caso de ácido sulfúrico, la temperatura óptima parece ser 40°C para la recuperación del metal, aunque se observa bastante dispersión; mientras que cuando se utilizan los ácidos nítrico y clorhídrico como solución lixivante, se observa que el incremento de temperatura, favorece levemente el proceso de lixiviación logrando que la concentración del metal en solución aumente (Figura 4). Un fenómeno similar, fue reportado por Valbuena [2], para la recuperación de vanadio y níquel, a partir del *fly ash*.

En la Tabla 2, se muestra la selección de las condiciones en las cuales la recuperación de vanadio se hace máxima. Como se puede observar la concentración, más alta encontrada para este

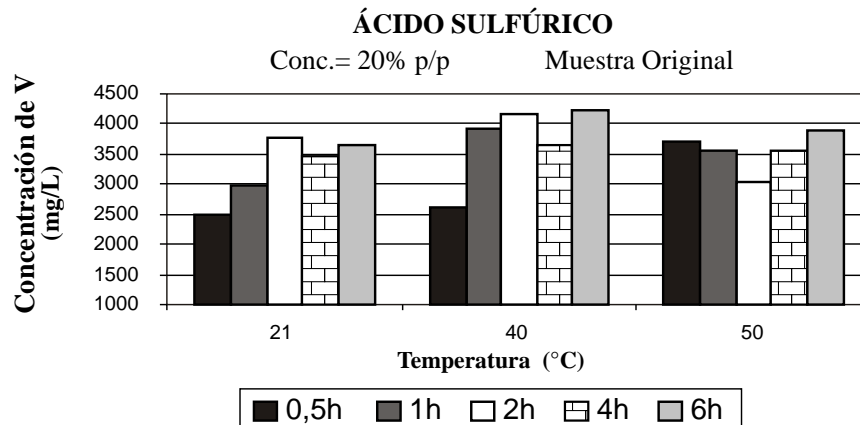


Figura 3. Efecto de la temperatura sobre la lixiviación del vanadio como función del tiempo para ácido sulfúrico al 20%.

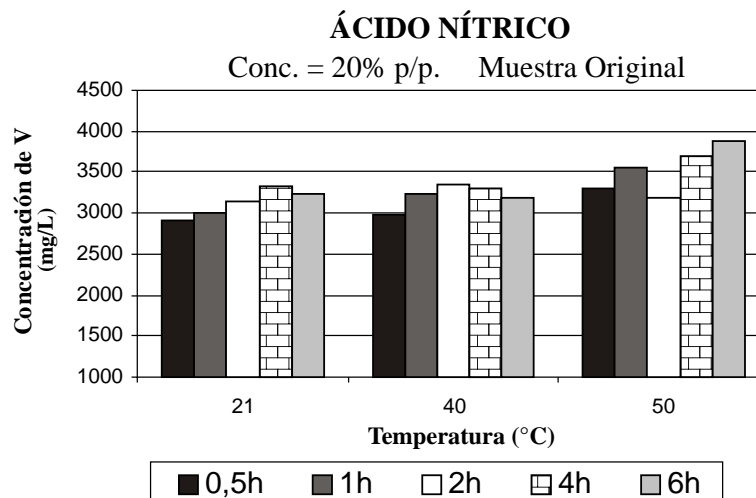


Figura 4. Efecto de la temperatura sobre la lixiviación del vanadio como función del tiempo para ácido nítrico al 20%.

metal fue de 4290 mg/L a partir de la lixiviación de las cenizas de la muestra original, con una solución de ácido clorhídrico al 20%, a una temperatura de 50°C y con un tiempo de agitación de 4 horas.

En la Tabla 3, se muestra la selección de las condiciones en las cuales la recuperación de níquel se hace máxima. Como se puede observar la concentración, más alta encontrada para este metal fue de 373,50 mg/L a partir de la lixiviación de las cenizas de la muestra original, con una solución de ácido clorhídrico al 20%, a una temperatura de 50°C y con un tiempo de agitación de 6 horas.

Conclusiones

Los resultados experimentales sobre la lixiviación ácida del *fly ash*, permiten concluir que para la óptima recuperación del vanadio, las condiciones operacionales de lixiviación ácida por carga encontradas fueron: a) Ácido sulfúrico al 20%, temperatura 40°C, muestra original, 6 horas de contacto y concentración máxima de 4230 ppm. b) Ácido nítrico al 20%, temperatura 50°C, muestra original, 6 horas de contacto y concentración máxima de 3869 ppm. c) Ácido clorhídrico al 20%, temperatura 50°C, muestra original, 4 horas de contacto y concentración máxima de 4290

Tabla 2
Selección de las condiciones operacionales para una mayor extracción de Vanadio

Condición	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	Agua desionizada
Grado de concentración del ácido (p/p)	5%			
	10%			
	20%	X	X	X
Tamaño de partícula	Muestra original	X	X	X
	40-90 mesh			
	90-160 mesh			
Temperatura (°C)	Ambiente			
	40	X		
	50		X	X
Tiempo (horas)	½			
	1			
	2			
	4			X
	6	X	X	
Valor máximo de extracción (mg/L)	4230,00	3869,00	4290,00	792,50
Factor de enriquecimiento (% referido a Tabla 1)	98	90	100	18

ppm. d) Agua desionizada, temperatura 50°C, muestra original, 6 horas de contacto y concentración máxima de 792,50 ppm. Para la óptima recuperación del níquel, las condiciones operacionales de lixiviación ácida por carga encontradas fueron: a) Ácido sulfúrico al 20%, temperatura 40°C, muestra original, 2 horas de contacto y concentración máxima de 294,50 ppm. b) Ácido nítrico al 20%, temperatura 50°C, muestra original, 6 horas de contacto y concentración máxima de 325 ppm. c) Ácido clorhídrico al 20%, temperatura 50°C, muestra original, 6 horas de contacto y concentración máxima de 373,50 ppm. d) Agua desionizada, temperatura 50°C, muestra original, 1 hora de contacto y concentración máxima de 1,45 ppm. Los factores óptimos de enriquecimiento, como indicadores de la efectividad del proceso de lixiviación, encontrados fueron: para el vanadio: 98% (ácido sulfúrico), 90% (ácido nítrico), 100% (ácido clorhídrico) y 18% (agua), para el níquel: 79% (ácido sulfúrico), 87% (ácido nítrico), 100% (ácido clorhídrico) y 0.04% (agua).

En general, las variables del proceso de lixiviación se comportaron así: Los ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico, a mayor grado de concentración (20%), incrementan la cantidad de metal en la solución. Para la recuperación de los metales estudiados, el mejor lixivante resultó ser el ácido clorhídrico. Mientras que las concentraciones de metales al utilizar agua desionizada, resultaron ser muy bajas. A medida que aumenta el tiempo de lixiviación, se incrementa la cantidad de metal en solución, es decir, que la recuperación del metal depende directamente del tiempo de contacto solución-*fly ash*. El incremento de la temperatura de lixiviación favorece levemente la recuperación del metal, en el caso del ácido nítrico y clorhídrico. Para el ácido sulfúrico el aumento de temperatura no favorece la extracción. La granulometría del *fly ash*, no influye en forma apreciable en la lixiviación de los metales estudiados, conviene incorporar todas las partículas en el análisis.

Tabla 3
Selección de las condiciones operacionales para una mayor extracción de Níquel

Condición	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	Agua desionizada
Grado de concentración del ácido (p/p)	5%			
	10%			
	20%	X	X	X
Tamaño de partícula	Muestra original	X	X	X
	40-90 mesh			
	90-160 mesh			
Temperatura (°C)	Ambiente			
	40	X		
	50		X	X
Tiempo (horas)	½			
	1			X
	2	X		
	4			
	6		X	X
Valor máximo de extracción (mg/L)	294,50	325,00	373,50	1,45
Factor de enriquecimiento (% referido a Tabla 1)	79	87	100	0.04

Referencias Bibliográficas

- Rincón P., Gendry J.: "Modelos de dispersión atmosférica del SO₂ desde chimeneas de la planta termoeléctrica Ramón Laguna". Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería. La Universidad del Zulia. Junio, 2000.
- Valbuena E., Velázquez A.: "Recuperación del Vanadio por lixiviación ácida de las cenizas del Fuel Oil". Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería. La Universidad del Zulia. Octubre, 2000.
- Perry, Robert H.: "Biblioteca del Ingeniero Químico". Segunda Edición. McGraw-Hill. Pub., México, 1986.
- Akita, S., Maeda T., and Takeuchi H.: "Recovery of Vanadium and Nickel in Fly Ash from Heavy Oil". J. Chem. Tech. Biotechnol., 1995, pages 310-345.
- Zou, G.: "Method for extracting Mo and Ni salts from Mo-Ni associated mineral by using diluted acid". Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu, 2000. 6 pp.
- Zou, G.: "Method for extracting Mo and Ni salts from Mo-Ni associated mineral by using weak alkali". Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu, 2000. 6 pp.
- Virnig, M. J., Mackenzi, J., Wolfe G., Boley B.: "Nickel laterite processing: recovery of nickel from ammoniacal leach liquors". Miner. Metall. Process, 2001. Pages 18-24.
- Pérez P., J.: "Optimización de la Extracción de Metales en Partículas Atmosféricas". Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería. La Universidad del Zulia. Marzo, 2000.

Recibido el 06 de Mayo de 2003

En forma revisada el 20 de Febrero de 2004