

00560

3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUIMICAS

OBTENCION DE  $V_2O_5$  A PARTIR DE RESIDUOS DE  
COMBUSTION DE UNA PLANTA TERMoeLECTRICA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**I.Q. TANIA CAMPOS GONZALEZ**

MEXICO, D.F.

2002

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Jurado asignado:

Presidente: Dra. Lena Ruiz Azuara  
Vocal: Dra. Carmen Durán Domínguez  
Secretario: Dra. Leticia Rosales Hoz  
Primer suplente: Dr. José Luz González Chávez  
Segundo suplente: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

Sitio donde se desarrolló el tema:

- Edificio "D" Facultad de Química, UNAM
- Instituto de Ciencias Nucleares
- Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

Asesor del tema: Dr. José Antonio Barrera Godínez

Sustentante: I.Q. Tania Campos González

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## Dedicatoria

Este trabajo lo dedico con profundo amor y respeto a mis padres **Salustia González Alcaráz y Amador Campos Páramo** quienes me educaron con mucho esmero, por su amor incondicional, su ejemplo y enseñanza que siempre recibo de ellos, por tantos y tantos detalles que me faltaría papel para mencionarlos,.....y sencillamente por ser unos padres tan maravillosos

A mis hermanos: **Atzimba, Omar, Iván, Marla y Eréndira** por el gran apoyo que siempre me han brindado en todos los sentidos, por su alegría de vivir, por el gran amor que me regalan y por su bellisima compañía

A mis amigos: **José Luis, Fannie, Griselda, Álvaro, Lenin, Claudia, Fabián, Lupita, Eric, Israel, José Luis Luna, Juan Carlos, Honoria, Lourdes, Héctor, Leticia, Nora, Xico, Pedro** y muchos más.....por tantos momentos especiales que hemos compartido juntos, en las buenas y en las malas y sobre todo en este período tan crítico de mi vida

y.....muy especialmente a **RMAER**, porque a pesar de que la enseñanza ha sido y es sumamente dolorosa, gracias a ello soy la persona que soy

### *MUCHAS GRACIAS A TODOS*

ya que sin el granito de arena que aportaron a este trabajo, no lo hubiese podido realizar

# Agradecimientos

## **Dr. José Antonio Barrera**

por su gran paciencia, dedicación y buen humor que siempre tuvo a lo largo de la realización de este trabajo de investigación y que hoy se ve culminado

## **Dra. Carmen Durán**

por su gran calidad humana y académica, por sus valiosos comentarios, su paciencia, buena voluntad y tiempo que invirtió en la revisión de la tesis

## **Dr. José Luz González Chávez y Dra. Rosa Elva Rivera Santillán**

por ser miembros de mi comité tutorial, por la ayuda académica y de material de laboratorio, por su tiempo dedicado al trabajo y por sus valiosos comentarios que ayudaron a enriquecer esta investigación

## **I.Q.M. CIRO MÁRQUEZ**

por la cantidad de muestras, tiempo, recursos que empleó para llevar a cabo todas las mediciones en el espectrofotómetro de absorción atómica y por su buen humor y trato

## **Q. CECILIA SALCEDO**

por todas esas horas que me dedicó en la obtención de todos los difractogramas por la técnica de Difracción de Rayos X y por su gran amistad y apoyo que siempre recibí de ella

## **I.Q. Iván Puente Lee**

por el tiempo dedicado a la toma de fotografías y análisis cuantitativo y cualitativo de todas mis muestras en el microscopio electrónico de barrido y por su gran confianza y amistad

## **Q. Guadalupe Contreras**

por su valiosísima amistad, consejos y tiempo indefinido que me dedicó en la revisión de esta tesis

## **Dra. Leticia Rosales y la Q. Susana Santiago**

por su valiosa cooperación, apoyo y ayuda que me brindó en el análisis de espectrofotometría de absorción atómica en el período de la huelga en el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

## **Dra. Guillermina Burillo, Dra. Alicia Negrón y el Dr. Emilio Bucio**

por prestarme las instalaciones del Instituto de Ciencias Nucleares para realizar mis experimentos en el período de la huelga y por su gran confianza

Tania Campos González

## Obtención de $V_2O_5$ a partir de residuos de combustión de una planta termoeléctrica

Las termoeléctricas mexicanas, que queman combustóleo, generan al menos 1000 toneladas de escoria por año. Estas escorias pueden ser una fuente valiosa de vanadio debido a su elevado contenido de 29% en peso. También debido a su contenido de níquel y otros metales pesados, estos residuos pueden contaminar el agua y el suelo. Se investigó la recuperación del vanadio contenido en estas escorias. El vanadio ocurre en la escoria en forma de óxidos, en ocasiones combinados con níquel, hierro y otros metales, cuyos tamaños de partícula son inferiores a 20 micrómetros. La extracción del vanadio se investigó por medio de lixiviaciones con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio factorialmente diseñadas y con tostación salina seguida de lixiviación en agua. Se determinaron cuantitativamente los efectos de la concentración del agente lixivante, la temperatura y la relación sólido-líquido sobre la recuperación del hierro, vanadio y níquel y los índices de selectividad respectivos. La lixiviación alcalina fue más selectiva que la ácida para extraer el vanadio y la recuperación de vanadio aumentó en un 15, 20 y 29% cuando se incrementó la concentración, la temperatura y la relación sólido-líquido, respectivamente. Después de una tostación con carbonatos se recuperó el 86% del vanadio en agua. Usando lixiviaciones sucesivas, primero la ácida seguida de la alcalina, se logró extraer el 83.5% del vanadio. Se obtuvieron precipitados conteniendo vanadio mediante la adición de cloruro de amonio, seguido de ácido clorhídrico, a la solución resultante de la lixiviación alcalina. Este procedimiento se repitió usando sulfato de amonio y ácido sulfúrico y también se invirtió el orden de adición de la sal y el ácido en ambas combinaciones. Usando ácido clorhídrico seguido de cloruro de amonio se logró la más alta recuperación de vanadio, de 92%. Los precipitados consistieron principalmente de polivanadatos de amonio, los cuales al calcinarse produjeron pentóxido de vanadio. En conclusión, se ha demostrado que es posible obtener el pentóxido de vanadio a partir de esta escoria mexicana por medios convencionales. Por ello, esta escoria puede considerarse como una fuente mexicana de vanadio viable.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Abstract

Oil burning Mexican power plants generate at least 1000 tons of slag per year. These slags might be a valuable vanadium source due to its high content, 29% by weight. Also due to its nickel and other heavy metal content, these residues might pollute water and soil. Vanadium removal from these slags was studied. Vanadium occurs in the slag as oxides and in some cases combined with nickel, iron and other metals, whose particle size is smaller than 20 micrometers. Vanadium extraction was investigated by factorially-designed sulfuric acid and sodium hydroxide leachings, and by salt-roasting followed by water leaching. Leaching agent concentration, temperature and solid to liquid ratio effects on the vanadium, iron and nickel recoveries and the respective selectivity indices were quantitatively determined. The alkaline leaching was more selective than the acid for vanadium extraction and the vanadium recovery was enhanced in 15, 20 and 29% by increasing the concentration, temperature and solid to liquid ratio factors, respectively. After carbonate roasting, 86% of the vanadium was recovered in water. Using successive leaching, first the acid followed by the alkaline, 83.5% of the vanadium was extracted. Vanadium bearing precipitate was produced by adding ammonium chloride, followed by hydrochloric acid, to the alkaline leach solution. This procedure was repeated using ammonium sulfate and sulfuric acid and the addition order was also inverted. Using hydrochloric acid followed by ammonium chloride, the highest vanadium recovery was achieved (92%). The precipitates consisted mainly of ammonium polyvanadates, that under calcination produced vanadium pentoxide. In conclusion, it was demonstrated that it is possible to obtain vanadium pentoxide from this Mexican slag by conventional means. Therefore, this slag can now be considered as a viable Mexican vanadium source.

# Contenido

Resumen	
Abstract	i
Glosario de términos	ix
Simbología	xi
<b>1</b> Introducción	<b>1</b>
1.1 Problemática	1
1.1.1 Aplicaciones	3
1.1.2 Impacto ambiental	3
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo general	4
1.2.2 Objetivos particulares	4
<b>2</b> Revisión de la literatura	<b>5</b>
2.1 Historia del vanadio	5
2.2 Protección ambiental y toxicología	6
2.3 Química del vanadio	6
2.4 Lixiviación ácida y alcalina de cenizas	7
2.5 Tostación-lixiviación en agua	8
2.6 Precipitación	9
2.7 Calcinación	9
<b>3</b> Procedimientos experimentales	<b>10</b>
3.1 Obtención y preparación de la muestra	10
3.1.1 Obtención de la muestra	10
3.1.2 Preparación de la muestra	10
3.2 Caracterización de los residuos	11
3.2.1 Análisis granulométrico	11
3.2.2 Composición química	12
3.2.3 Separación magnética	13
3.2.4 Difracción de rayos-X	13
3.2.5 Menagrafía	14
3.2.6 Microscopía electrónica de barrido	15
3.3 Lixiviación ácida	15
3.3.1 Pruebas preliminares	15



3 3 2	Pruebas factorialmente diseñadas	16
3.4	Lixiviación alcalina	21
3 4 1	Pruebas preliminares	21
3 4 2	Pruebas factorialmente diseñadas	22
3.5	Tostación-lixiviación	24
3 5 1	Condiciones experimentales	24
3 5 2	Procedimiento	25
3.6	Lixiviaciones sucesivas	25
3 6 1	Condiciones experimentales	25
3 6 2	Procedimiento	26
3.7	Precipitación	26
3 7.1	Procedimiento	26
3 7.2	Caracterización de los precipitados	27
3.8	Calcinación	27
3 8.1	Procedimiento	27
3 8 2	Caracterización de los productos calcinados	28
<b>4</b>	<b>Resultados y análisis</b>	<b>29</b>
4 1	Caracterización de las cenizas	29
4 1 1	Análisis granulométrico	29
4 1 2	Composición química	30
4 1.3	Separación magnética	31
4 1 4	Difracción de rayos X	31
4 1.5	Menagrafía	32
4 1 6	Microscopía electrónica de barrido	34
4 2	Lixiviación ácida	36
4 2 1	Pruebas preliminares	36
4 2 2	Pruebas factorialmente diseñadas	37
4.3	Lixiviación alcalina	41
4 3 1	Prueba preliminar	41
4 3 2	Pruebas factorialmente diseñadas	42
4 4	Tostación-lixiviación	44
4 5	Lixiviaciones sucesivas	45
4 5.1	Lixiviaciones con el mismo agente lixivante	45
4 5.2	Lixiviaciones cambiando el agente lixivante	46
4 6	Precipitación	47
4 6 1	Precipitación con ácido clorhídrico y cloruro de amonio	47
4 6.2	Precipitación con cloruro de amonio y ácido clorhídrico	50
4 6 3	Precipitación con ácido sulfúrico y sulfato de amonio	54
4 6 4	Precipitación con sulfato de amonio y ácido sulfúrico	56
4.7	Calcinación	58
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>60</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>63</b>
<b>A</b>	<b>Difractogramas</b>	<b>65</b>

*CONTENIDO*

iv

B Corridas factoriales de lixiviación ácida

73

C Corridas factoriales de lixiviación alcalina

76

D Fotografías

78

# Figuras

4.1	Porcentaje retenido y acumulado en función del tamaño de partícula	29
4.2	Difractograma de la fracción magnética del residuo	32
4.3	Difractograma del residuo, fracción conteniendo partículas de tamaño inferior a 0.038mm	33
4.4	Microfotografía del residuo a 600X	35
4.5	Influencia del tiempo sobre los porcentajes de extracción de vanadio y los diferentes ácidos empleados para la lixiviación	36
4.6	Porcentaje de recuperación de vanadio, hierro y níquel en función del tamaño de partícula del residuo para la lixiviación ácida	38
4.7	Efecto del tamaño de partícula sobre el porcentaje de recuperación del V, Ni y Fe durante la lixiviación alcalina	41
4.8	Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de $HCl$ adicionado a $V$ inicial ( $\Phi$ )	48
4.9	Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de $NH_4Cl$ adicionado a $V$ inicial ( $\Phi'$ )	49
4.10	Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de $NH_4Cl$ adicionado a $V$ inicial ( $\Phi'$ )	50
4.11	Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de $HCl$ adicionado a $V$ inicial ( $\Phi$ )	51
4.12	Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de $NH_4OH$ adicionado a $V$ inicial ( $\Phi''$ )	52
4.13	Variación de la conductividad y el pH en función de $\Phi$ , relación de moles de $HCl$ / moles de $V$ de la lixiviación alcalina	53
4.14	Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de $H_2SO_4$ adicionado a $V$ inicial ( $\Phi'''$ )	54
4.15	Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de $(NH_4)_2SO_4$ adicionado a $V$ inicial ( $\Phi^{IV}$ )	55
4.16	Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de $(NH_4)_2SO_4$ adicionado a $V$ inicial ( $\Phi^{IV}$ )	56
4.17	Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de $H_2SO_4$ adicionado a $V$ inicial ( $\Phi'''$ )	57
A.1	Difractograma del residuo de la corrida número 8 de la lixiviación ácida factorialmente diseñada	65
A.2	Difractograma de los residuos de la corrida número 8 de la lixiviación alcalina factorialmente diseñada	66
A.3	Difractograma de los residuos de la lixiviación con agua realizada al producto de totación durante 20 min	66

A 4	Difractograma del precipitado obtenido adicionando HCl 6M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4 8	67
A 5	Difractograma del precipitado obtenido adicionando NH <sub>4</sub> Cl 6M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4.9	67
A 6	Difractograma del precipitado obtenido adicionando NH <sub>4</sub> Cl 6M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4.10	68
A 7	Difractograma del precipitado obtenido adicionando NH <sub>4</sub> OH a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4 12	68
A 8	Difractograma del precipitado obtenido adicionando HCl 6M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4.13	69
A 9	Difractograma del precipitado obtenido adicionando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4 14	69
A 10	Difractograma del precipitado obtenido adicionando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M a la solución de la lixiviación alcalina	70
A 11	Difractograma del precipitado obtenido adicionando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M a la solución de la lixiviación alcalina	70
A 12	Difractograma del precipitado obtenido adicionando (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4.16	71
A 13	Difractograma del precipitado obtenido adicionando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4 17	71
A.14	Difractograma del calcinado correspondiente al precipitado con HCl 6M	72
A.15	Difractograma del calcinado correspondiente al precipitado con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M	72
D 1	Fotografía bajo polarizadores cruzados de la escoria, 4X, donde se muestran principalmente las reflexiones internas de la fase 2 de la Tabla 4.2	78
D 2	Fotografía bajo polarizadores cruzados de la escoria, 4X, donde se muestra el zonado dentro de la fase 3 mencionada en la Tabla 4 2	78
D.3	Fotografía de la escoria, 4X, bajo polarizadores cruzados, donde se muestra la anisotropía azul débil de la fase 4 indicada en la Tabla 4 2	79
D 4	Microfotografía del residuo de corrida 1 (20 min) de la tostación salina y lixiviación en agua	79
D 5	Microfotografía del residuo de la lixiviación alcalina-alcalina	80
D 6	Microfotografía del residuo de la lixiviación ácida-ácida	80
D 7	Microfotografía del residuo de la lixiviación alcalina-ácida	81
D.8	Microfotografía del residuo de la lixiviación ácida-alcalina	81
D.9	Microfotografía del precipitado obtenido por la adición ácido clorhídrico a la solución alcalina	82
D.10	Microfotografía del precipitado obtenido por la adición ácido sulfúrico a la solución alcalina	82
D 11	Producto de la calcinación del precipitado obtenido mediante la adición de ácido clorhídrico	83
D.12	Producto de la calcinación del precipitado obtenido mediante la adición de ácido sulfúrico	83

# Tablas

2.1	Características de solubilidad de algunos compuestos de vanadio, níquel y hierro (Tsai y Tsai, 1998)	7
3.1	Corridas factorialmente diseñadas (X1, X2, X3, variables independientes)	18
3.2	Tabla de corridas factorialmente diseñadas (X1, X2, X3, variables independientes)	23
4.1	Porciento en peso de algunos elementos del residuo en función del tamaño de partícula	30
4.2	Propiedades de algunas fases del residuo observadas visualmente en el microscopio	33
4.3	Fases encontradas en el residuo mediante microscopio y sus características ópticas	34
4.4	Composición en forma de óxidos de los residuos por MEB	35
4.5	Efectos de la concentración, temperatura, relación sólido-líquido sobre la lixiviación ácida. Los efectos significativos están en negritas	38
4.6	Efectos de la concentración, temperatura y relación sólido-líquido sobre la lixiviación alcalina	42
4.7	Porcentajes de recuperación del vanadio mediante la tostación-lixiviación en función del tiempo	44
4.8	Porcentajes de recuperación de V, Ni y Fe de las lixiviaciones sucesivas con el mismo medio lixivante	46
4.9	Porcentajes de recuperación de V, Ni y Fe de las lixiviaciones sucesivas con diferente medio lixivante	47
4.10	Cantidad de precipitado y porcentaje de vanadio en el precipitado	58
4.11	Cantidad de calcinado obtenido y sus correspondientes compuestos identificados por DRX	58
B.1	Tabla de corridas factorialmente diseñada para la lixiviación ácida	73
B.2	Tabla de efectos de la concentración, temperatura y relación sólido-líquido sobre la recuperación de vanadio, níquel, hierro, índice de selectividad vanadio-níquel y vanadio-hierro de la lixiviación ácida	74
B.3	Tabla de cálculo del nivel de significancia con cuatro grados de libertad y 95% de confiabilidad de los porcentajes de V, Ni y Fe y de los índices de selectividad V-Ni y V-Fe para la lixiviación ácida	75
C.1	Tabla de corridas factorialmente diseñada para la lixiviación alcalina	76

C 2	Tabla de efectos de la concentración, temperatura y relación sólido-líquido sobre la recuperación de vanadio, níquel, hierro, índice de selectividad vanadio-níquel y vanadio-hierro para la lixiviación alcalina . . . . .	77
C 3	Tabla de cálculo del nivel de significancia con cuatro grados de libertad y 95% de confiabilidad de los porcentajes de V, Ni y Fe y de los índices de selectividad V-Ni y V-Fe para la lixiviación alcalina . . . . .	77

# Glosario de términos

- Anisotropía** Propiedad de los minerales cuyo color y brillo cambian según la orientación en que se observan
- Arrabio** Solución líquida de hierro saturada con carbón obtenida en el alto horno y que constituye la materia prima de la industria del hierro y del acero
- Bronzes** Término usado en la tecnología de fusión de materiales refractarios para describir compuestos insolubles en agua que combinan dos estados de oxidación distintos.
- Ceniza de bajo grado** Esta ceniza se deposita entre la salida incandescente del horno y el tiro de la chimenea, es conocida como de bajo grado (cenizas volantes) debido a su contenido de pentóxido de vanadio (5 a 20%)
- DRX** Abreviación de difracción de rayos X.
- Escoria** Es un tipo de ceniza que se produce dentro del horno y se clasifica de alto grado por tener entre 50 y 80% de óxidos de vanadio
- EAA** Abreviación de espectroscopía de absorción atómica
- EDS** Abreviación de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía.
- Espectrofotometría** Es una subdivisión de la física y química que trata sobre la medición relativa de la energía radiante como función del a longitud de onda, frecuencia y número de onda. Espectroscopía de absorción y espectrometría son otros términos usados como sinónimos (Encyclopaedia Britannica)
- Espectroscopía** Pertenece a la investigación del espectro, fenómeno observado cuando las radiaciones de una fuente luminosa son separadas en colores constituyentes o longitudes de onda.
- Espinela** Piedra fina, parecida por su color rojo al rubí, compuesta de alúmina y magnesita, teñida por óxido de hierro y cristalizada en octaedros y que se caracteriza por tener una estructura cristalina con un empaquetamiento de alta densidad.
- Eudral** Que presenta formas cristalinas regulares o sus derivaciones
- Exsolución** Formación de una fase sólida a partir de otra. Típicamente ocurre durante el enfriamiento de un sólido sobresaturado.
- Hematita** Mineral constituido de óxido de hierro III.
- ICDD** Iniciales de International Center for Diffraction Data

**Iridiscente** Que muestra brillos o reflejos

**Índice de selectividad** Indicador de la selectividad de un proceso de separación utilizado en la ingeniería

**Isotropía** Propiedad de los minerales cuyo colores y brillo se observan igual en cualquier dirección, típicamente se da en sistemas cristalinos cúbicos

**JCPDS** Iniciales de Joint Committee Powder Diffraction Standars, Comité Conjunto de los Estándares de Difracción de Polvos.

**Macla** Asociación de dos o más cristales gemelos, orientados simétricamente respecto a un eje o plano Imperfección cristalina que surge en la intersección de dos cristales

**MEB** Iniciales utilizadas para microscopía electrónica de barrido.

**Menagrafía** Estudio de los minerales por medio de las mismas técnicas utilizadas para la caracterización de los metales y materiales. Su herramienta principal es el microscopio petrográfico de luz reflejada

**PDF-2** Powder Diffraction File, version 2 Archivo de difracción de polvos versión 2

**Pleocroismo** Propiedad de un mineral de presentar diferentes colores según el ángulo al cual se observa respecto a la polarización de la luz.

**Puzolana** Roca volcánica de composición similar al basalto, la cual se identificó en Puzol, población próxima a Nápoles; mezclada con cal forma mortero hidráulico.

**Reflexiones internas** Brillos que se aprecian dentro de los minerales

**Zonación** Existencia de zonas diferenciadas típicamente causadas por segregación



# Simbología

Símbolo	Significado
$A_{partícula}$	área superficial de la partícula
$D_{H^+ - solución}$	coeficiente de difusión de $H^+$ en solución
$C_{H^+}^{superficie}$	concentración de $H^+$ en la superficie de la partícula
$C_{H^+}^{solución}$	concentración de $H^+$ en el seno de la solución
$\sigma$	factor estequiométrico
$\delta_{H^+}$	espesor de la capa límite líquida de difusión para los $H^+$
$N_{H^+}$	flux molar de $H^+$
$r_{Ni}$	velocidad de reacción del níquel
$k_r$	constante de velocidad de reacción
$N_{Fe}$	flux molar de hierro
$C_{H^+}^*$	concentración de $H^+$ en el plano de reacción
$C_{OH^-}^{solución}$	concentración de $OH^-$ en la solución
$K$	conductividad eléctrica en $mS$
$\Phi$	relación molar de $HCl$ adicionado a vanadio inicial
$\Phi'$	relación molar de $NH_4Cl$ adicionado a vanadio inicial
$\Phi''$	relación molar de $NH_4OH$ adicionado a vanadio inicial
$\Phi'''$	relación molar de $H_2SO_4$ adicionado a vanadio inicial
$\Phi^{IV}$	relación molar de $(NH_4)_2SO_4$ adicionado a vanadio inicial

# Capítulo 1

## Introducción

En este capítulo se presentan los problemas asociados a la generación de escorias debidas a la combustión del combustóleo. Éstas resultan contaminantes debido a su constituyente más importante, el vanadio. Se analiza también la situación del vanadio en México y su valor estratégico en la industria.

### 1.1 Problemática

Los depósitos minerales en los que se encuentra el vanadio como principal constituyente son muy raros. Éste se encuentra casi invariablemente como un constituyente menor en fuentes primarias de otros elementos. Por esta razón la mayor parte del vanadio que se extrae en el mundo proviene de residuos derivados del petróleo. Aunque en México el vanadio también se encuentra en estos residuos, éste no se recupera.

En México, la principal fuente de vanadio se encuentra en el petróleo crudo y en algunos aceites pesados [Gupta y Krishnamurthy, 1992]. Las fracciones de aceites pesados del petróleo refinado y otros combustibles contienen hidrocarburos aromáticos, cíclicos y alicíclicos, compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y compuestos con trazas de níquel, hierro, vanadio, etc. [Molero de Blas, 1998] que, al quemarse en las plantas termoeléctricas mexicanas, generan como subproductos cenizas con alta concentración de óxidos de los elementos traza. En particular el contenido de vanadio oscila entre 70 y 330 ppm dependiendo de la fuente del petróleo crudo.

Cuando este combustible se quema en las termoeléctricas, se producen dos tipos de ceniza. Una de ellas, llamada escoria, es producida dentro del propio horno. Se clasifica como de alto grado por contener entre 50 y 80% de pentóxido de vanadio. Esta escoria contiene sulfatos y óxidos de vanadio, hierro, níquel, calcio, aluminio, etc.; óxidos de no metales como el óxido de silicio y sulfuros de sodio, así como cantidades traza de cromo, zinc y cobre [Galván, 1994]. El otro tipo de ceniza se deposita entre la salida incandescente del horno y el tiro de la chimenea. Esta ceniza, conocida como de bajo grado (cenizas volantes), contiene de 5 a 20% de pentóxido de vanadio [Mcketta, 1997]. A nivel mundial las escorias son tratadas por diferentes procesos para obtener el vanadio, ya sea como óxido o como sal en forma de metavanadato de amonio o de sodio. Las concentraciones promedio de vanadio en las escorias varían considerablemente según el tipo de combustible empleado. Una de las primeras plantas procesadoras de escorias a mediados de los sesenta en EEUA fue Canadian Petrofina Ltd. También otros países como Italia, Japón, Canadá e India han procesado las escorias empleando diferentes procesos. Principalmente, se han llevado a cabo

tostaciones con alguna sal y lixiviaciones empleando diferentes ácidos y bases como ácido sulfúrico y sulfuroso, clorhídrico, hidróxido de sodio o amonio y carbonato de sodio. Para la recuperación del vanadio de la solución se han utilizado varias sales como cloruro de sodio o amonio, sulfato de sodio o amonio y carbonato de sodio; así como extracción con solventes [Gupta y Krishnamurthy, 1992]

Una estimación de la producción mundial de vanadio (excluyendo la de los Estados Unidos de América) a partir de minerales, concentrados y escorias fue de 42,000 *toneladas métricas* en 1999 [Reese, 2000]. Los principales productores (sin considerar a los EEUUA) fueron China, Sudáfrica y Rusia. Japón y los EEUUA son los únicos países que recuperan cantidades significativas de vanadio a partir de los residuos derivados del petróleo. China, Rusia y África del Sur contribuyen a la recuperación de vanadio a partir de minerales, concentrados, escorias o residuos derivados del petróleo y otros cinco países lo recuperan como subproducto del proceso siderúrgico [Reese, 2000]. Menos de 10 empresas americanas procesaron residuos vanadíferos, principalmente escorias fosforíferas conteniendo vanadio, escorias de arrabio<sup>1</sup>, cenizas volantes, residuos de petróleo y catalizadores gastados para producir pentóxido de vanadio, ferrovanadio y vanadio metálico [Reese, 2000]

Actualmente, en México no se produce vanadio en ninguna de sus formas. Esto es paradójico, pues México junto con Venezuela y Rusia, generan y exportan grandes cantidades de escoria de combustóleo con alto contenido de vanadio [Reese, 2000]; por el contrario es un importador de productos de vanadio (ferrovanadio y pentóxido de vanadio, principalmente). Basándose en el consumo nacional de combustóleo, en la generación de escoria típica atribuida al combustóleo y en la concentración promedio del vanadio en las escorias nacionales, la generación de escoria vanadifera en las centrales termoeléctricas mexicanas que utilizan combustóleo se estima en 10,000 *toneladas* al año [SEN, 1994]. Esto significa, que se tienen aproximadamente 5,000 *toneladas* anuales de  $V_2O_5$  que pueden ser procesadas en México, tanto para evitar un posible daño ambiental como para recuperar el vanadio. Además, se ha estimado que México vende alrededor de 2,000 *toneladas* por año de escorias, cenizas y residuos a Estados Unidos de América, lo cual solamente representa el 21.16% del total generado. No hay información confiable del destino de las 7,884 *toneladas* restantes ni del tratamiento que reciben.

Según datos de Reese (2000) para 1996, en Estados Unidos de América se consumieron 4,630 *toneladas* de vanadio de los cuales el 80% se obtuvo de residuos de petróleo. No se tienen datos similares para 2000 pero sí se sabe que en ese año México exportó a Estados Unidos 1,100,000 *kg* de pentóxido de vanadio, contenido en cenizas, escorias y residuos con un valor de \$869,000 dólares. Esto representa el 50% del total de cenizas, escorias y residuos que Estados Unidos importa de todo el mundo, dejando a México como el segundo mayor exportador a Estados Unidos. Después de procesar los residuos, en 2000, Estados Unidos exportó un total de 1,502,000 *kg* de aleación maestra de  $Al - V$ , ferrovanadio y pentóxido de vanadio (anhidro) con un valor de \$14,840,000 dólares, de los cuales México importó un total de 202,300 *kg* con un valor de \$2,762,000 dólares. Como se ve, gran parte del vanadio contenido en las escorias provenientes de las termoeléctricas mexicanas es exportado a los Estados Unidos de América y luego este mismo país lo regresa a México como producto terminado. Si México pudiera extraer y procesar el vanadio contenido en las escorias que producen las plantas termoeléctricas mexicanas estaría generando materias primas a partir de residuos que, además de generar empleos, evitaría la contaminación ambiental que estas escorias generan y satisfaría la inevitable necesidad de consumir vanadio que tiene México.

<sup>1</sup> Arrabio: Solución de hierro líquido saturado con carbón

### 1.1.1 Aplicaciones

En relación a la producción mundial de vanadio, cerca del 90% se usa en la metalurgia ferrosa en forma de aceros microaleados y el resto se utiliza en la industria no ferrosa y en la industria química [Gupta y Krishnamurthy, 1992], distribuido de la siguiente forma: Acero (como elemento de aleación en el mismo) alrededor del 85%, aleaciones no ferrosas alrededor del 9%, industria química alrededor del 4% y otros usos alrededor del 2%. La segunda gran área de uso es en la industria no ferrosa; la mayoría de las aleaciones aeronáuticas de titanio y las superaleaciones basadas en níquel para la industria del espacio contienen vanadio. Otros usos adicionales se encuentran en las baterías y en la refinación de grano en las aleaciones de aluminio. Los compuestos de vanadio, principalmente el  $V_2O_5$  como catalizador, cuentan con sólo 3% del consumo de vanadio. Los compuestos de vanadio son catalizadores versátiles en un número importante de procesos químicos [Howe, 1997]. En suma, por sus aplicaciones, al vanadio se le considera un metal imprescindible en la tecnología actual y quizás futura. Si México quiere continuar su progreso, debe poseer la tecnología para extraerlo de las fuentes mexicanas.

### 1.1.2 Impacto ambiental

Las principales fuentes atmosféricas de contaminación por vanadio son las plantas termoelectricas que queman combustóleo. De acuerdo con Gupta y Krishnamurthy (1992), la combustión de materiales fósiles producen emisiones considerables de vanadio en forma de cenizas o escorias a una tasa de 30 a 300 kg de vanadio por cada 1000 m<sup>3</sup> de aceite pesado. Debe evitarse que estas emisiones lleguen al ambiente y una manera de coadyuvar a esto es tener una metodología eficiente de procesamiento y aprovechamiento de estos residuos [Gupta y Krishnamurthy, 1992].

Además de las considerables cantidades de escorias, la inadecuada disposición de los elementos potencialmente tóxicos contenidos en éstas (y que muy probablemente están afectando al suelo y al agua, tanto superficial como subterránea) es otro problema latente debido al transporte de los "lixiviados" emanados de estas escorias y que contienen metales pesados y otros compuestos tóxicos. Por ello es imperativo estabilizar estos residuos antes de reintegrarlos al ambiente.

## 1.2 Objetivos

Por los motivos anteriores, es claro que en México se debe recuperar el vanadio contenido en los residuos de la combustión del combustóleo; aquí se propone hacerlo a través de procesos convencionales de hidrometalurgia, como se hace en diversas partes del mundo. Como se ha publicado en la literatura, la lixiviación y las condiciones en las cuales se obtenga la mayor recuperación selectiva del vanadio dependerán de las características del residuo y de las variables asociadas a éste. Por ello, en este caso se propone un diseño factorial que permita establecer las condiciones de lixiviación óptimas para extraer la mayor cantidad del metal de las escorias. La precipitación y la calcinación son tan importantes como la lixiviación, por lo que también se investigaron. Por lo anterior los objetivos propuestos en este trabajo de investigación son los siguientes:

### 1.2.1 Objetivo general

Este trabajo busca establecer una opción para el tratamiento de las escorias recuperando el vanadio en forma de sal u óxido. La recuperación del vanadio se efectuará por medio de procesos hidrometalúrgicos: Lixiviación ácida y alcalina, tostación con sales y posterior lixiviación con agua. La precipitación se probará para separar el vanadio disuelto y la calcinación de los precipitados producirá un óxido de vanadio

### 1.2.2 Objetivos particulares

- Encontrar las condiciones adecuadas para la extracción del vanadio
- Comparar y establecer qué proceso hidrometalúrgico cubre las expectativas de recuperación del vanadio
- Establecer las variables de control para la precipitación de los vanadatos de amonio
- Obtener pentóxido de vanadio a partir de los precipitados por calcinación

En el resto del trabajo se presenta la revisión de la literatura en donde se mencionan la historia, ocurrencia y fuentes, su extracción, su química, protección ambiental y toxicología. En el capítulo tres se describen los procedimientos experimentales, los materiales y reactivos para la caracterización de las escorias, las lixivitaciones sucesivas empleando el mismo agente lixivante e intercambiándolo, la tostación-lixivación con agua, la precipitación y la calcinación. En el capítulo cuatro se presentan los resultados y su análisis obtenidos de los experimentos mencionados en el capítulo tres. El capítulo cinco presenta las conclusiones de esos resultados. Se presenta, asimismo, la bibliografía consultada para el desarrollo de este trabajo y, finalmente, los apéndices, en los cuales se muestran los difractogramas y las fotografías de la menografía y del microscopio electrónico de barrido correspondientes a la caracterización, la lixivación ácida, alcalina y en etapas, la tostación-lixivación, la precipitación y la calcinación; así como las tablas de corridas diseñadas factorialmente para la lixivación tanto ácida como alcalina.

# Capítulo 2

## Revisión de la literatura

A continuación se presenta la historia del vanadio, protección ambiental y toxicología, química del vanadio, lixiviación ácida, lixiviación alcalina, tostación-lixiviación, precipitación y calcinación.

### 2.1 Historia del vanadio

Fue primeramente aislado de minerales de plomo de Zimapán, Hidalgo, por el mineralogista mexicano Andrés Manuel Del Río, en 1801. Del Río le dio a su sustancia el nombre de “erythronium”, de la palabra griega “erythrosa” (roja), por el color rojo producido cuando las sales del metal eran calentadas en ácidos. Sin embargo, el nuevo metal no fue enteramente caracterizado y el reclamo de Del Río de haber descubierto un nuevo elemento fue disputado algunos años después por H. V. Collet-Discotils. Collet-Discotils declaró que el descubrimiento de Del Río no era más que un cromo impuro. Del Río aceptó esta crítica y estuvo de acuerdo en que probablemente se trataba de un cromato de plomo. En 1830, el químico sueco N. G. Sefström examinó una muestra de mineral de hierro obtenida de un cuerpo mineral en Taborg, Suecia y aisló lo que creyó que era un nuevo elemento. Sefström llamó a su nuevo elemento vanadio, de Vanadis la diosa escandinava del amor, belleza y fecundidad y por la belleza de sus colores que se producen en solución. En el mismo año que Sefström descubrió el vanadio, el químico alemán F. Wöhler re-examinó los minerales de plomo de Zimapán y determinó que la sustancia encontrada por Del Río era verdaderamente un nuevo elemento e idéntico al metal que Sefström llamó vanadio. Berzelius trabajó mucho con la química básica del vanadio. Pero erróneamente concluyó que el óxido era el mismo metal. El inglés Henry Roscoe hizo amplios estudios sobre la química del vanadio y sus compuestos y en 1860 mostró que todos los compuestos estudiados por Berzelius contenían oxígeno. Roscoe también preparó por primera vez el metal relativamente puro en 1868 y tomó su lugar en el grupo V de la tabla periódica [Mcketta, 1997].

Debido a lo complejo de su química y a su gran afinidad por el carbón, nitrógeno y oxígeno, el vanadio era extremadamente difícil y caro de producir en forma pura, por lo que se restringió su desarrollo económico a principios de 1870. Dado al agotamiento de los depósitos de titanomagnetita (1960-1970), un segundo tipo de material secundario vanadífero ganó importancia desde 1980: El residuo del procesamiento de los minerales aceitosos, ya que la mayoría de los petróleos crudos contienen vanadio en cantidades que van de 10 a 1,400 ppm [Mcketta, 1997]. Es posible que el vanadio, como el níquel, formen parte de la química de coordinación de las bacterias anaerobias que generaron los mantos petrolíferos

[Ríos Enríquez et al, 1997].

## 2.2 Protección ambiental y toxicología

La toxicidad en ambos, humanos y animales está bien documentada. En inyección, la toxicidad del vanadio varía considerablemente con la naturaleza del compuesto administrado, pero es venenoso en dosis pequeñas. En ingestión, el vanadio es sólo ligeramente más tóxico que el selenio, telurio, molibdeno y arsénico. La inhalación de polvo de  $V_2O_5$  a concentraciones de  $70 \text{ mg/m}^3$  es fatal dentro de pocas horas. Los niveles de vanadio liberado en la conversión del carbón y refinación del petróleo pueden provocar serios problemas. No importa cuál sea la ruta, el metal es absorbido y actúa deprimiendo el centro respiratorio, comprimiendo las arterias periféricas a la inversa causando hiperperistaltis y enteritis. También ha sido demostrado que es uno de los metales que pueden modificar la secreción de aminoácidos. Los efectos del ion vanadato ( $V$ ) sobre el sistema cardiovascular han sido estudiados. Se conoce que numerosas enzimas son inhibidas por iones de vanadio o sus complejos [Bruce, 1994].

El vanadio entra en el cuerpo de humanos y animales principalmente a través del sistema respiratorio. Los compuestos de vanadio son irritantes a la conjuntiva y al tracto respiratorio. Una exposición prolongada puede conducir a irritación respiratoria con descarga de mucosa y una baja irritación en el tracto respiratorio con bronquitis y dolores de pecho. Otros efectos notables por el contacto de vanadio y sus compuestos incluyen la dermatitis, conjuntivitis y decoloración verdosa en la lengua. Los efectos tóxicos reportados a la exposición de los compuestos de vanadio han sido agudos, pero nunca crónicos. La toxicidad decrece con el decremento del estado de oxidación y así también decrece la solubilidad.

Las mayores cantidades de vanadio como emisiones al ambiente son aquellas debidas a la combustión del carbón y productos del petróleo. El valor límite promedio tiempo-peso de vanadio emitido a la atmósfera, incluyendo óxido y polvo de metal de vanadio, son  $0.5 \text{ mg/m}^3$  por  $8 \text{ h}$  de trabajo/ $40 \text{ h}$  de exposición trabajo-semanal; el límite de exposición a corto plazo es de  $1.5 \text{ mg/m}^3$  para polvo [Mcketta, 1997].

## 2.3 Química del vanadio

La Tabla 2.1 en la página 7 muestra que los compuestos de vanadio, níquel y hierro tienen variada solubilidad. Entre estos, el pentóxido de vanadio puede sólo disolverse ligeramente en agua e hidróxido de amonio y se disuelve fácilmente en líquidos ácidos y alcalinos. Cuando se disuelve en ácidos, forma cationes  $VO_2^+$  de color amarillo pálido; forma aniones anaranjados de  $H_3V_2O_7^-$  en agua y forma aniones incoloros de  $H_2VO_4^-$  en soluciones alcalinas. El sulfato de vanadilo pentavalente puede disolverse en soluciones ácidas, alcalinas y en agua, así como se disuelve ligeramente en hidróxido de amonio. El óxido vanádico es un compuesto anfotérico, el cual se disuelve ligeramente en agua. Su solubilidad es más baja a  $0.88 \text{ ppm}$  en agua a pH 5; y forma cationes de  $VO^{2+}$  color azul cuando se disuelve en ácidos y se disuelve como iones  $HV_2O_5^-$  de color café en soluciones alcalinas. Similarmente,  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  es un compuesto soluble. Entre los compuestos de níquel, el óxido de níquel es el más inerte y es insoluble. Sin embargo, si existe en la forma de hidróxido de níquel, se disuelve en ácidos e hidróxido de amonio, pero no en agua ni soluciones alcalinas. Además de disolverse fácilmente en agua, las características del sulfato de níquel son las mismas que las del hidróxido de níquel. Para los compuestos de hierro, la hematita se disuelve sólo en

ácidos y forma iones incoloros de  $Fe^{3+}$ . El sulfato de hierro II heptahidratado no se disuelve ni en álcalis ni en hidróxido de amonio, pero se disuelve en agua y ácidos y forma iones de  $Fe^{2+}$  color verde [Tsai y Tsai, 1998].

Los estudios de separación del hierro según Burriesci et al. (1984), indicaron que la presencia de hierro es de menor importancia en el proceso de extracción con respecto a la morfología de la partícula y el estado de valencia del vanadio, confirmándose así la alta selectividad del vanadio en la extracción alcalina [Burriesci et al., 1984].

Tabla 2.1: Características de solubilidad de algunos compuestos de vanadio, níquel y hierro (Tsai y Tsai, 1998)

Especie	Solubilidad en			
	agua	ácidos	álcalis	$NH_4OH$
$V_2O_5$	ligeramente soluble $H_3V_2O_7^-$ naranja	soluble $VO_2^+$ amarillo	soluble $H_2VO_4^-$ incoloro	ligeramente soluble
$V_2O_4$	ligeramente soluble 0 88 ppm solubilidad a pH 5	soluble $VO^{2+}$ azul	soluble $H_2VO_5^-$ café	soluble
$VOSO_4 \cdot 3H_2O$	soluble 0 88 ppm solubilidad a pH 5	soluble $VO^{2+}$ azul	soluble $H_2VO_5^-$ café	soluble
$(VO_2)_2SO_4$	soluble $H_3V_2O_7^-$ naranja	soluble $VO_2^+$ amarillo	soluble $H_2VO_4^-$ incoloro	ligeramente soluble
$NiO$	insoluble	insoluble	Insoluble	Insoluble
$Ni(OH)_2$	insoluble	soluble $Ni^{2+}$ verde	Insoluble	soluble $(Ni(NH_3)_x)^{2+}$ azul
$NiSO_4$	soluble	soluble $Ni^{2+}$ verde	Insoluble	soluble $(Ni(NH_3)_x)^{2+}$ azul
$Fe_2O_3$	insoluble	soluble $Fe^{3+}$ incoloro	Insoluble	Insoluble
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	soluble $Fe^{2+}$ verde	soluble $Fe^{2+}$ verde	Insoluble	Insoluble

## 2.4 Lixiviación ácida y alcalina de cenizas

Debido a la escasa información sobre la lixiviación de escorias de combustión, se considera pertinente referirse a la lixiviación de las cenizas volantes. Tsai y Tsai (1998), investigaron el efecto de la concentración del ácido sulfúrico sobre extracción de vanadio a partir de dos tipos de cenizas volantes de la combustión del combustóleo. Ellos concluyeron que aumentando la concentración del ácido sulfúrico aumenta la disolución de vanadio, níquel y hierro.

Los mismos autores también investigaron la lixiviación alcalina con hidróxido de sodio para estas dos cenizas volantes. Ellos concluyeron que el vanadio se disuelve y que aumenta

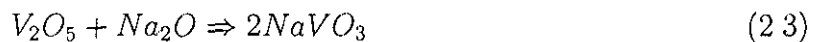
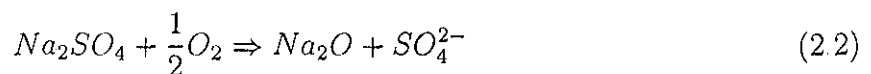
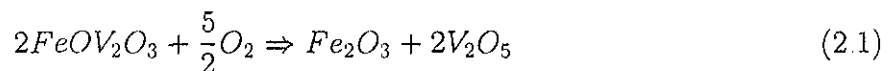


su disolución con el aumento de la concentración. En cambio, el hierro no se disolvió y la disolución del níquel disminuyó al aumentar la concentración de la base. Otros autores [Burrisci et al., 1984] investigaron la solubilidad del hierro-níquel durante la lixiviación alcalina de las cenizas y no pudieron detectar concentraciones considerable de estos metales. Sin embargo, ellos especularon que la disolución de  $Fe^{2+}$  ocurre y que las condiciones alcalinas favorecen la oxidación del  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  con la posterior precipitación de este último

## 2.5 Tostación-lixiviación en agua

El objetivo de la tostación-lixiviación es obtener sales solubles del metal empleando reactivos fundentes como los carbonatos de sodio y potasio o el cloruro de potasio o sulfato de sodio. El vanadio con una fuente de sodio bajo condiciones oxidantes se convierte en una sal de sodio soluble. El  $NaVO_3$  es fácilmente soluble en agua y la solución obtenida es ligeramente alcalina ( $pH = 7 - 8$ ). Si se prolonga el tiempo de tostación se forman vanadatos más básicos, por ejemplo el pirovanadato de sodio  $Na_4V_2O_7$ , el cual es fácilmente soluble, pero su formación es innecesaria y requiere de más sal. Otros vanadatos solubles que se pueden formar son el ortovanadato  $Na_3VO_4$  y el hexavanadato  $Na_4V_6O_{17}$ . Si se emplea insuficiente sal, existe la posibilidad de que se formen vanadatos de sodio, los cuales son compuestos que tiene la característica de contar con una relación molar  $Na - V$  menor de uno. Esto es indeseable porque tales especies tienden a perder un oxígeno y formar compuestos insolubles en agua. Un ejemplo de este tipo de compuestos es el  $NaV_6O_{15}$ , el cual contiene un ion de vanadio (IV) y cinco de vanadio (V) [Goddard y Fox, 1981]

Las sales de sodio se descomponen durante la tostación a óxido de sodio junto con la conversión de  $V_2O_3$  a  $V_2O_5$ . Las dos sales se combinan para formar vanadatos de sodio los cuales son solubles en agua. Las reacciones que toman lugar durante la tostación son [Rao et al., 1999]:



Los principales problemas en la tostación son las reacciones laterales de compuestos de sodio con otros constituyentes del mineral, como por ejemplo el silicio, silicatos, yeso, carbonato de sodio, óxidos de hierro II y III y también la materia orgánica. El alto contenido de silicio y óxido de calcio en el material son las principales causas de reacciones laterales o secundarias improductivas. El efecto dañino de material silicoso se podría asociar con la formación de silicatos de  $Fe - Na$  de baja fusión como el caso de la acnita  $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ , la cual retiene los ácidos de vanadio sólidos insolubles en agua. Su formación ocurre sólo parcialmente a altas temperaturas con reactivos alcalinos como el carbonato de sodio. La alúmina, si está presente, puede funcionar como un antídoto en tal situación porque forma silicatos de  $Al - Na$  y silicatos de  $Na - Fe - Al$ , los cuales funden a temperaturas más altas que aquéllas usadas para la tostación [Goddard y Fox, 1981; Gupta y Krishnamurthy, 1992]

## 2.6 Precipitación

Por lo general, la precipitación debe llevarse a cabo si el vanadio está en forma pentavalente y, si está en estado (IV), debe oxidarse previamente. En la industria del proceso del vanadio se ha usado la precipitación del vanadio en forma pentavalente de una solución a ebullición bajando el pH entre 2 y 3 usando ácido sulfúrico. El material floculado color café-rojizo conocido como torta roja, ya seco es conocido como pentóxido de vanadio grado técnico. Esta torta contiene 86% de  $V_2O_5$  y 11% de  $NaO$ . El sodio no puede ser removido en el lavado y está, de hecho, combinado químicamente con el vanadio. La composición de la torta roja corresponde al hexavanadato de sodio, cuya fórmula es  $Na_2H_2V_6O_{17}$ . Sin embargo, la composición varía dependiendo de las condiciones de la precipitación. La torta roja se convierte a metavanadato. El proceso involucra el lavado de la torta roja con sulfato de amonio a temperatura ambiente y, posteriormente, se filtran los cristales formados correspondientes al metavanadato de amonio. El metavanadato de amonio se lava nuevamente con cloruro de amonio al 5% y se seca a  $100^\circ C$ . La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

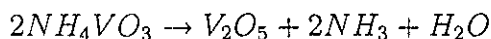


Más del 99% del vanadio contenido en la torta roja se recupera como metavanadato de amonio. Si se obtiene una torta anaranjada como precipitado, ésta corresponde a un vanadato de amonio, potasio y sodio, la cual se obtiene adicionando sulfato de amonio a pH 5, la precipitación se completa en 1 hora y la torta se separa por filtración. La torta anaranjada puede convertirse nuevamente en metavanadato de amonio redisolviendo la torta con hidróxido de amonio y calentando a  $90^\circ C$ . El sulfato de amonio sólido se añade a la solución caliente y tan pronto como la solución se enfría a temperatura ambiente el metavanadato de amonio cristaliza [Gupta y Krishnamurthy, 1992].

Otro compuesto que puede formarse en la precipitación es el polivanadato de amonio  $(NH_4)_2V_6O_{16}$  el cual es un polvo naranja producido por la adición de ácidos minerales y sales de amonio a vanadatos de metal alcalinos en un intervalo de pH de 2 – 3. Es un producto intermediario en la producción de pentóxido de vanadio. El vanadato de sodio-amonio,  $2(NH_4)O \cdot Na_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 15H_2O$ , otro compuesto obtenido por precipitación, polvo de coloración naranja, se precipita de soluciones de vanadato de sodio por la adición de sales de amonio, en intervalos de pH de 5 – 6.

## 2.7 Calcinación

De acuerdo con Gupta y Krishnamurthy (1992), la descomposición térmica del metavanadato de amonio a  $450^\circ C$  produce pentóxido de vanadio el cual es 99.5% puro. La reacción que se lleva a cabo es:



A continuación, con estos fundamentos sobre las reacciones que permiten separar el vanadio ocluido en las cenizas de equipos de combustión de fracciones pesadas de petróleo, se presentan en el capítulo tres los procedimientos experimentales seguidos para encontrar las mejores opciones.

# Capítulo 3

## Procedimientos experimentales

En este capítulo se presentan los materiales, equipo; técnicas y metodologías seguidas para caracterizar el residuo, realizar su lixiviación, precipitar los compuestos de vanadio y su correspondiente calcinación para obtenerlos en la forma deseada. También se describe cómo se caracterizaron los productos y evaluaron estos procesos

### 3.1 Obtención y preparación de la muestra

#### 3.1.1 Obtención de la muestra

En la Central Termoeléctrica “Francisco Pérez Ríos”, ubicada en Tula, Hidalgo, México, las cámaras de combustión se limpian dos veces al año, generándose aproximadamente 1000 *Ton* de residuos con alto contenido de metales. Las cámaras de combustión se lavan con agua a alta presión ( $200 \text{ kgf/m}^2$ ) para después limpiarlas manualmente con martillo y cincel. Una vez colectado el residuo, éste se deposita en forma de silos sobre concreto, en espacios abiertos y con techo. No se dispone de información sobre los tratamientos de estabilización, si se hacen, ni sobre las formas de disposición que se les den a estos desechos

El material obtenido para la experimentación (residuos) se obtuvo de esta planta termoeléctrica. A pesar de que el uso de estos residuos es restringido, se logró obtener una muestra representativa, según personal de la planta. Los residuos se recibieron en dos costales de cerca de 20 *kg* cada uno. En total, fueron aproximadamente 40 *kg* de residuos en forma de rocas y polvo. Los residuos gruesos (escorias) tienen una forma heterogénea, unas rocas son fácilmente desmoronables, otras muy duras y algunas más quebradizas.

#### 3.1.2 Preparación de la muestra

Los residuos se trituraron en un molino de laboratorio de bolas y, posteriormente, se mezclaron, homogeneizaron y se obtuvo una muestra representativa de aproximadamente 5 *kg*. Esta muestra se pulverizó y también se homogeneizó. A partir de esta muestra se separaron muestras representativas, mediante un separador de ranuras, para la realización del análisis granulométrico, el estudio de la distribución del hierro, vanadio y níquel en las diferentes fracciones granulométricas y las pruebas de caracterización y lixiviación.

## 3.2 Caracterización de los residuos

Los residuos se caracterizaron siguiendo distintos procedimientos con objeto de conocer su distribución granulométrica, composición química, naturaleza mineralógica, texturas menográficas y la morfología de sus microcomponentes. Con base en esta información y a la disponible en la literatura se procedió a realizar las pruebas de lixiviación que se presentan en la siguiente sección.

### 3.2.1 Análisis granulométrico

Una muestra representativa se tamizó en cribas de diferentes aperturas, se pesaron las partículas retenidas en cada tamiz y se procedió a hacer el cálculo de los porcentajes retenidos y acumulados.

#### Equipo

Para llevar a cabo el análisis granulométrico se empleó una serie de tamices de la marca W.S. Tyler, U.S.A. Standard Testing Sieve ASTM-E-11 Specification, de los diferentes números de malla (100, 150, 200, 250, 325, 400 y la base). Estas mallas corresponden a aperturas de 150, 105, 74, 62.5, 45, 38  $\mu\text{m}$  y el fondo que recibe las muestras de tamaño menor a 38  $\mu\text{m}$ . Se utilizó una máquina convencional de tamizado.

#### Técnica

Se siguió la técnica estándar de análisis granulométrico [Wills, 1981], la cual consistió en ordenar las cribas en orden ascendente de apertura de abajo hacia arriba. La bandeja receptora se colocó en el fondo. Se tomó una muestra representativa de 500 g de residuo y se introdujo en la criba superior, que es la de máxima apertura. Ésta se cubrió con su tapa. El arreglo de cribas se montó en la máquina de tamizado y se procesó por 1 h. Las cribas y la bandeja receptora, con el material retenido en ellas, se separaron. El material retenido en cada una de las mallas se pesó individualmente y luego se transfirió a bolsas de plástico previamente etiquetadas.

#### Cálculos

Una vez pesados los tamices con el residuo en estudio, se procedió a calcular el porcentaje retenido en cada uno de los tamices utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ retenido en tamiz "i"} = \frac{\text{masa retenida en el tamiz "i"} * 100}{\text{total de masa}} \quad (3.1)$$

El porcentaje acumulado se calculó para cada tamiz como sigue:

$$\% \text{ Acumulado} = \sum (\% \text{ retenido en orden ascendente de tamaño})$$

Por lo tanto el porcentaje acumulado es 0 a tamaño de partícula 0  $\mu\text{m}$  y 100 % al tamaño más grande de partícula que haya en toda la muestra.

### 3.2.2 Composición química

La caracterización de las cenizas es una parte medular de la investigación, puesto que con los datos obtenidos en ella se procedió a proponer los experimentos que conformaron un diseño factorial para encontrar las mejores condiciones de extracción de los metales

#### Reactivos

Se emplearon  $HF$  al 48.6%,  $HNO_3$  al 70.8% y  $HCl$  al 38%, marca Suprapur. El contenido de otros elementos en los tres ácidos es a nivel traza. Para el  $HF$ , el contenido de hierro es de 0.3 ppm y el de níquel es de 0.004 ppm; para el  $HNO_3$  el contenido máximo de vanadio, níquel y hierro es de 0.001, 0.01 y 0.02 ppm y para el  $HCl$  es de 0.001, 0.005 y 0.01 ppm, respectivamente.

#### Equipo

Se empleó un horno de microondas Perkin-Elmer para llevar a cabo las digestiones con la mezcla de los ácidos mencionados arriba con objeto de extraer los metales que estaban contenidos en las muestras sólidas. Se siguieron las condiciones especificadas por el proveedor para realizar las digestiones. Éstas se dan a continuación.

Para determinar los metales presentes y su concentración se usó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo 3100. Las condiciones de operación se dan también a continuación.

#### Técnica

Se pesaron 0.4g del residuo y se vaciaron en los vasos de teflón del horno de microondas. Se agregaron 4 mL de  $HF$ , 6 mL de  $HNO_3$  y 2 mL de  $HCl$  a los vasos de teflón que contenían las muestras sólidas, en una relación de gramos de residuo (sólido) a mililitros de ácido (volumen) de 1:20, 1:10 y 1:30, respectivamente. Se cerraron los vasos herméticamente y se colocaron dentro de la tornamesa de acuerdo a su numeración. Posteriormente, se introdujo la tornamesa dentro del horno de microondas. Se programaron los pasos de la digestión, como sigue:

- Digestión: Tiempo de 30 min
- Enfriamiento: Tiempo de 30 min

Una vez digeridas, las muestras se vaciaron en matraces y las soluciones digeridas se filtraron. Los filtrados se aforaron a 100 mL con agua desionizada y se tomaron alícuotas de 200  $\mu L$ , las cuales se aforaron a 50 mL para leer la concentración de los elementos que contenían en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Los elementos analizados fueron cobre, calcio, cromo, zinc, aluminio, azufre, silicio, hierro, níquel y vanadio. Cabe mencionar que el contenido de los primeros cuatro elementos es tan bajo que no es necesario hacer diluciones ya que su valor cae dentro del intervalo de concentraciones donde la curva patrón del elemento en cuestión es recta. Los elementos como el nitrógeno y el azufre se determinaron en un analizador elemental marca Carlo Erba CE Instruments (Fissons), modelo EA 1110. La metodología empleada es la recomendada por el proveedor.

### 3.2.3 Separación magnética

Burriesci et al (1984) encontraron que la presencia de hierro no influye en la extracción del vanadio, sobre todo en condiciones de extracción alcalina. Sin embargo, ellos trataron con cenizas volantes de bajo grado. Por esta razón, esta prueba se realizó con el fin de separar partículas magnéticas, ya que la presencia de partículas magnéticas generalmente se asocia a la presencia de hierro o sus compuestos que, en esta escoria (de alto grado), sí pudieran ejercer alguna influencia.

#### Equipo

El equipo empleado fue una barra magnética, colocada en una bandeja de plástico de gran área superficial y poca profundidad y bolsas de plástico

#### Procedimiento

Sobre una bandeja plana de plástico se colocó una muestra representativa de 100 g de residuo sólido homogéneamente extendido. El imán envuelto en una bolsa de plástico se puso en contacto con el material sólido. Las partículas magnéticas se adhirieron al magneto y se colectaron en la bolsa de plástico. Este procedimiento se repitió varias ocasiones, homogeneizando el residuo entre una y otra separación magnética, hasta que no se percibieron más partículas magnéticas. La masa de material magnético se pesó y analizó química y menagráficamente.

### 3.2.4 Difracción de rayos-X

Con esta técnica fue posible elucidar o identificar cualitativamente los compuestos cristalinos (no amorfos) presentes en las muestras sólidas. Esta técnica se aplicó para caracterizar los residuos de las calderas de la planta termoeléctrica, los residuos de las lixiviaciones, los precipitados obtenidos y los productos de la calcinación de los precipitados. Abajo se indica la metodología seguida

#### Equipo

Se empleó un difractómetro de polvos marca SIEMENS *D* - 5000, con radiación de *Cu*, con un monocromador de grafito y velocidad de barrido de 2 °/min. El programa empleado es el Diffrac AT, versión 3.3 Socabim Siemens 1993, con una base de datos *PDF* - 2 utilizando los principios establecidos por Comité Conjunto para Estándares de Difracción de Polvos (JCPDS, por sus siglas en inglés, Joint Committee Powder Diffraction Standards) y el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés, International Center for Diffraction Data 1999)

#### Procedimiento

La muestra se redujo a un polvo fino y homogéneo utilizando un mortero de ágata, se montó en un portamuestras, el cual posee un pequeño hueco donde se rellena uniformemente con la muestra y se colocó en el cilindro de difracción. Cada muestra permaneció analizándose por un espacio de 40 min. Se desmontó y se procedió a su interpretación en la computadora por medio del procesador Diffrac AT. Este programa de cómputo produjo para cada

muestra un conjunto de posibles compuestos cristalinos. Éstos se seleccionaron con base en las intensidades de los picos en los ángulos coincidentes y en la composición química de la muestra, según los procedimientos estándar.

### 3.2.5 Menagrafía

La menagrafía permitió identificar los componentes cristalinos existentes en los materiales mediante la observación de sus propiedades por medio de un microscopio de luz polarizada. Se aplicó esta técnica ya que es útil para el estudio de materiales opacos. A continuación se describe la metodología seguida.

#### Preparación menagráfica

Las partículas de material sólido se fijaron en resina poliéster sobre una de las caras circulares de los cilindros. Las probetas se desbastaron con lija gruesa de partículas de carburo de silicio de  $150\ \mu\text{m}$ . Las probetas se lavaron y se repitió el procedimiento ahora con desbaste fino usando lijas de carburo de silicio con partículas de  $75$ ,  $35$  y  $17\ \mu\text{m}$ , en este orden. El lijado se realizó con flujo continuo de agua. Los ciclos de lijado fueron de  $20\ \text{min}$  cada uno y el último se realizó por duplicado. Las probetas se lavaron y se pulieron en una pulidora automática durante tres horas con pasta de diamante de  $1\ \mu\text{m}$  de tamaño con aceite como lubricante del pulido. Ya pulidas, las muestras se lavaron con detergente y agua de la llave. Después se lavaron con alcohol y luego con acetona para quitar el aceite. Se enjuagaron con acetona en presencia de ultrasonido y se secaron con un chorro de aire a presión para finalmente ser observadas en un microscopio de luz polarizada.

#### Equipo

Las diferentes fases de lijado se realizaron en una máquina automática marca Buehler. El pulido se realizó en una vibradora marca Fritsh. El microscopio utilizado para la observación de las partículas fijas en las probetas de resina era de la marca Nikon Optiphot para luz reflejada y polarizada con componentes para observación en campo claro y oscuro y equipado con cámara fotográfica automática de  $35\ \text{mm}$ .

#### Observación menagráfica y fotografía

Las probetas se observaron siguiendo los procedimientos estándares de uso del microscopio menagráfico, a diferentes aumentos ( $100\ X$ ,  $200\ X$ ,  $400\ X$  y  $1000\ X$ ) y condiciones de iluminación. Se siguieron los procedimientos para la identificación de las fases presentes siguiendo los lineamientos de la menagrafía (aplicable para minerales y materiales sintéticos) y la metalografía (para metales y aleaciones) y se anotaron las observaciones. Se tomaron fotografías de las fases más frecuentemente encontradas y de mayor abundancia. En estas fotografías impresas ( $4x$ ) se evidencian las características más distintivas de las mismas fases importantes a  $50$ ,  $100$  y  $200\ X$  aumentos del microscopio, correspondientes con ampliificaciones absolutas de  $217$ ,  $434$  y  $868\ X$ . Sobre estas fotografías, se midió la dimensión característica de las partículas observadas usando una regla. Estas mediciones se convirtieron a tamaño real considerando los aumentos absolutos.

### 3.2.6 Microscopía electrónica de barrido

Para obtener información morfológica de los materiales y composición química de la superficie de los materiales en estudio mediante un análisis elemental por rayos X de la muestra se empleó un microscopio electrónico de barrido, MEB. A continuación se presenta la descripción de la metodología seguida.

#### Equipo

Se usó un microscopio electrónico de barrido de presión variable marca JEOL, modelo JSM 5900 LV con detector de rayos X marca Oxford, analizando los rayos X característicos generados cuando los especímenes son irradiados por un haz de electrones. Se pudieron identificar los elementos que constituían cada espécimen (análisis cualitativo) o hacer cálculos cuantitativos.

El MEB cuenta con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X. Con este equipo, los rayos X son detectados por un detector semiconductor de Si (Li) colocado en el extremo del detector. La altura de los pulsos generados por la iluminación de rayos X es proporcional a la energía incidente de los rayos X. Calibrando un analizador multicanal usando un espécimen estándar, los rayos X característicos de un espécimen desconocido pueden ser medidos para la identificación de los elementos.

#### Preparación de la muestra

Se tomó la muestra seca de escoria de la fracción más fina y se colocó en un vaso de precipitados de 250 mL. El vaso se sumergió en un baño ultrasónico para favorecer la disgregación de las partículas por un periodo de 15 min. Posteriormente, se introdujo un portamuestras dentro del vaso de precipitados y se sopló una corriente de aire que hizo que las partículas se depositaran sobre el portamuestras. El portamuestras se llevó a una cámara de vacío donde se generó un vacío de 25 Pascales.

#### Técnica y fotografía

El voltaje de trabajo es de 20 kV y una presión de 25 Pa. En el programa computacional se seleccionó una velocidad de barrido lenta para la toma de fotografía y la imagen se digitalizó.

## 3.3 Lixiviación ácida

De acuerdo con la información mostrada en la revisión de la literatura, la lixiviación ácida es una posible vía para liberar el vanadio contenido en las cenizas transfiriéndolo a la solución acuosa. Se realizaron pruebas preliminares para estimar el tiempo máximo de extracción y, posteriormente, se llevaron a cabo las pruebas factorialmente diseñadas.

### 3.3.1 Pruebas preliminares

Estas pruebas se realizaron con el fin de elegir las variables a manejar en el diseño factorial de la lixiviación, como por ejemplo el agente lixivante. Hay varios ácidos fuertes con los que se puede tratar la escoria y que pueden dar un porcentaje distinto de extracción de vanadio.



Otra variable en estudio fue el tamaño de partícula (área superficial para la difusión de los metales), la cual se puede fijar bajo condiciones específicas y, finalmente, el tiempo.

### Pruebas para la selección del agente lixivante

Para la selección del agente lixivante se realizaron lixiviaciones con ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico, los tres a la misma concentración de  $0.3\ M$ , a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  y empleando una relación sólido( $g$ )-líquido( $mL$ ) de 1:5, a tiempos menores a 20 min y se tomaron alícuotas cada 5 min. Después de transcurridos los primeros 20 min, se tomaron alícuotas cada 20 min, hasta un tiempo total de 240 min.

### Pruebas para la selección del tamaño de partícula

Se tomaron muestras representativas de diferente granulometría y se sometieron a lixiviación, tanto ácida como alcalina, ambas bajo las mismas condiciones experimentales. Se midieron como variables de respuesta el porcentaje en peso de vanadio, de níquel y de hierro en los extractos. Las pruebas de lixiviación ácida se realizaron a las siguientes condiciones: Concentración de ácido sulfúrico,  $1.5\ M$ , temperatura,  $90^{\circ}\text{C}$ ; relación sólido-líquido, de 1:10; tiempo, 60 min. La agitación fue constante, a 450 rpm, para los diferentes tamaños de partícula; dados por las mallas 100, 150, 200, 250, 325, 400 y la base, las cuales corresponden a 150, 105, 74, 62.5, 45, 38 y partículas menores a  $38\ \mu\text{m}$ , como ya se mencionó.

### Pruebas para establecer el tiempo de extracción del vanadio

Las condiciones a las cuales se hizo la determinación de los tiempos de extracción del vanadio fueron las siguientes: Concentración de ácido sulfúrico  $0.3\ M$ ; temperatura ambiente (alrededor de  $20^{\circ}\text{C}$ ); relación sólido-líquido, 1:5, tiempo de reacción, 3 h. Se tomaron muestras alícuotas cada 20 min con una micropipeta de  $0 - 200\ \mu\text{L}$  marca Fisherbrand. Al inicio de la reacción se tomaron alícuotas de 5 mL cada 5 min. Después de 20 min, se tomaron muestras cada 20 min. Una vez filtradas las alícuotas, la solución se llevó al aforo de 100 mL y el residuo sobre el papel filtro, se secó y pesó.

## 3.3.2 Pruebas factorialmente diseñadas

Dado que los procesos de lixiviación son sistemas complejos compuestos de un fluido conteniendo al agente lixivante y un conjunto de partículas del material a lixiviar y que en la literatura [Gupta y Krishnamurthy, 1992], se indica que existen una gran cantidad de variables independientes (denominadas factores en la terminología del diseño estadístico de experimentos), así como muchas variables dependientes, denominadas respuestas en la terminología del diseño estadístico de experimentos, se optó por aplicar una experimentación estadísticamente (factorialmente) diseñada. Esta metodología permitió minimizar el número de experimentos, determinando las variables significativas y cuantificando su efecto significativo. Dentro de esta metodología, primeramente se identificaron las variables independientes y se analizaron con objeto de seleccionarlas y clasificarlas en dos tipos: (a) Las variables independientes o factores que se variaron y (b) Las variables independientes que se mantuvieron fijas en el experimento. Aquí se describe cual fue el procedimiento para mantenerlas así. Finalmente, se seleccionaron también las variables dependientes y el procedimiento de medición pertinente.

### VARIABLES INDEPENDIENTES FIJADAS Y SU CONTROL

Las variables independientes fijas fueron: Agitación, tiempo de reacción y tamaño de partícula. Los valores a los cuales se fijaron estas variables se obtuvieron de las pruebas preliminares.

**Agitación** Esta variable está implicada en la velocidad con la que el sólido está interactuando con el líquido. La agitación se llevó a cabo con una parrilla de agitación magnética marca Thermolyne y una barra magnética de 2 cm contenida dentro del reactor, un matraz de vidrio de dos bocas de 100 mL. Se fijaron las revoluciones por minuto para todas las corridas, que fue de 450 rpm, ya que se empleó el mismo equipo antes mencionado.

**Tiempo** Las pruebas de lixiviación se realizaron durante 120 min y el tiempo se midió con un reloj de pulsera digital.

**Tamaño de partícula** Con base en los resultados de las pruebas preliminares de lixiviación, se decidió utilizar exclusivamente la fracción granulométrica de 62.5  $\mu\text{m}$ , debido que esta fracción fue la que dió el más alto porcentaje de extracción de vanadio.

### FACTORES SELECCIONADOS Y SUS NIVELES

Los factores seleccionados en el diseño experimental fueron el agente lixivante, la relación sólido-líquido, la concentración del agente lixivante y pH inicial y la temperatura.

**Agente lixivante** El agente lixivante seleccionado fue el ácido sulfúrico.

**Relación sólido-líquido** Esta variable independiente se maneja comúnmente en la literatura [Gupta y Krishnamurthy, 1992] con valores de 1:4 y 1:5. En este diseño factorial, esta variable se controló en dos niveles y un punto central esto es 1:10, 1:4 y 1:7, respectivamente. Estos valores se controlaron al inicio de cada corrida factorial pesando la cantidad adecuada del sólido y mezclándolo con el líquido. Es decir, que para una relación 1:5, se pesaron 5 g del material y se mezclaron con 25 mL del ácido a la concentración correspondiente al diseño factorial.

**Concentración del agente lixivante y pH inicial** Las concentraciones que se seleccionaron con base en el diseño experimental y los cálculos estequiométricos son 0.5 M (nivel bajo), 1.5 M (nivel alto) y 1 M (punto central) de ácido sulfúrico. Estas concentraciones se estimaron con base en el contenido de vanadio en el residuo. El valor de pH inicial de las tres soluciones fue de 0.5. Esta variable se midió con un potenciómetro marca Cole-Parmer y un electrodo combinado. Antes de hacer cada una de las mediciones éste fue calibrado con soluciones amortiguadoras ("buffer") para valores de pH de 4, 7 y 10.

**Temperatura** Las temperaturas seleccionadas se tomaron con base en la literatura [Gupta y Krishnamurthy, 1992], la cual marca un intervalo de 60 a 100°C. Para el tipo de diseño factorial que se emplea en este trabajo, se seleccionaron 50°C (nivel bajo), 90°C (nivel alto) y 70°C (punto central).

La temperatura se controló utilizando una parrilla de calentamiento y un baño de aceite de "Nujol"<sup>1</sup>, el cual cubre al reactor hasta el cuello. En una de las bocas del matraz de bola se colocó un termómetro para verificar la temperatura de la lixiviación cada 10 *min*, durante la corrida. La variación que se tuvo en la temperatura fue de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . Esta variación es considerablemente pequeña considerando las diferencias de temperaturas utilizadas.

Se utilizaron una parrilla de agitación y calentamiento marca Thermolyne, un matraz de bola de dos bocas de vidrio de 100 *mL*, un refrigerante de vidrio de 60 *cm* de largo, un baño de aceite "Nujol", un agitador magnético y un termómetro de mercurio de  $-10$  a  $100^{\circ}\text{C}$ .

### Corridas factoriales

El diseño factorial tiene la siguiente forma, ya que es  $2^3 = 8$  corridas, el 2 significa manejar dos niveles alto (+) y bajo (-) y el superíndice tres son las variables independientes concentración del ácido,  $X_1$ ; temperatura de extracción,  $X_2$  y relación sólido-líquido,  $X_3$ .

Tabla 3.1: Corridas factorialmente diseñadas ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , variables independientes)

factor	$X_1$	$X_2$	$X_3$
número de corrida	Concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (M)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Relación sólido-líquido (g/mL)
1	0.5	50	1:4
2	1.5	50	1:4
3	0.5	90	1:4
4	1.5	90	1:4
5	0.5	50	1:10
6	1.5	50	1:10
7	0.5	90	1:10
8	1.5	90	1:10
PC (3)	1	70	1:7

Esta Tabla 3.1 indica que se realizaron 8 corridas variando las tres variables independientes, niveles bajos (-), central (PC=punto central) y altos (+). Por lo tanto 8 corridas factoriales, más 3 réplicas del punto central, hicieron un total de 11 lixivaciones del bloque de la lixiviación con ácido sulfúrico.

### Respuestas de diseño factorial y su medición

Para el diseño que se aplicó se seleccionaron como variables dependientes o respuestas: El porcentaje de extracción de vanadio en solución, el porcentaje de extracción de níquel en solución, el porcentaje de extracción de hierro en solución, el índice de selectividad vanadio-hierro, el índice de selectividad vanadio-níquel, la acidez final en la solución, el color de la solución, el peso de residuo, las características fisicoquímicas del residuo (difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido). A continuación se presentan las respuestas medidas y el procedimiento seguido.

<sup>1</sup> Nujol: Aceite mineral, el cual es un alcano de cadena larga (parafina líquida).

**Recuperación de vanadio en solución** La medición de cada uno de los porcentajes de extracción de los metales a partir de las cenizas se hace por medio de cálculos con base en: Concentración obtenida a partir del espectrómetro o espectrofotómetro de absorción atómica, el volumen empleado en la extracción, las diluciones hechas y la cantidad de material (cenizas) pesado. Al término de cada prueba de lixiviación, se procedió de inmediato a la filtración de la solución. El residuo se lavó con agua destilada sobre el papel filtro varias veces. Se puso a secar el residuo lavado y la solución madre se llevó al aforo (100 mL). El porcentaje de recuperación de vanadio en solución se calculó usando:

$$R_V^{sln} = \frac{(lectura\ del\ EAA)(aforo)(diluciones)}{5\ g\ ceniza * 10000} \quad (3.2)$$

Para obtener la lectura en el espectrómetro o espectrofotómetro de absorción atómica se siguieron los procedimientos indicados en el manual del equipo de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo 3100. El vanadio se determinó en el intervalo de concentración (17 – 175 ppm), longitud de onda de 318.4 nm, abertura 0.7; flama óxido nitroso-acetileno, voltaje de la lámpara 25. Se usaron soluciones patrón de 90 y 180 ppm.

**Recuperación de hierro en solución** La concentración de hierro en solución se obtuvo siguiendo los mismos procedimientos que los indicados para el vanadio. Para obtener la lectura en el espectrómetro de absorción atómica, para hierro, se operó el equipo en el intervalo de concentración de (1.1 – 11 ppm), longitud de onda de 248.3 nm, abertura 0.2; flama aire-acetileno. Se prepararon soluciones patrón de 5, 10 y 20 ppm.

**Recuperación de níquel en solución** La concentración de níquel en solución se obtuvo siguiendo los mismos procedimientos que los indicados para el vanadio. Para obtener la lectura en el espectrómetro de absorción atómica, para níquel, se operó el equipo en el intervalo de concentración de (1.76 – 17.6 ppm), longitud de onda de 233.2 nm, abertura 0.2; flama aire-acetileno. Se usaron soluciones patrón de 7 y 14 ppm.

El índice de selectividad es un parámetro que indica la eficiencia de un proceso para la separación de dos metales. En este caso, se desea separar el vanadio del hierro mediante una lixiviación selectiva del vanadio. Por lo tanto, para evaluar la eficiencia de esta separación entre el vanadio y el hierro se utiliza el índice de selectividad vanadio-hierro, que se calcula con la siguiente expresión [Wills, 1981]:

$$I_{V-Fe} = \sqrt{\frac{R_V^{sln}}{R_V^{sol}} * \frac{R_{Fe}^{sol}}{R_{Fe}^{sln}}} \quad (3.3)$$

donde  $R_V^{sln}$  es el porcentaje de recuperación del vanadio en solución,  $R_V^{sol}$  es el porcentaje de recuperación del vanadio en el sólido;  $R_{Fe}^{sln}$  es el porcentaje de recuperación de hierro en solución y  $R_{Fe}^{sol}$  es el porcentaje de recuperación de hierro en el sólido.

**Índice de selectividad vanadio-níquel** El índice de selectividad vanadio-níquel se calcula igual que el del inciso anterior, sólo que en lugar de hierro se colocan los valores de porcentaje de recuperación del níquel.

**Recuperación de vanadio, hierro y níquel en solución** Para obtener el efecto de la concentración del ácido sulfúrico desde 0.5 a 1.5 M sobre la extracción del vanadio, se suman todos los porcentajes positivos, luego se suman todos los negativos; posteriormente, se restan los positivos de los negativos y a esa diferencia se le divide entre 8 que es el número de corridas. El resultado obtenido es el efecto que se tiene al aumentar la concentración de ácido sulfúrico sobre la extracción del vanadio. Se sigue el mismo procedimiento para la temperatura y la relación sólido-líquido. Para la recuperación de hierro y níquel en solución, se sigue el mismo procedimiento.

**Índice de selectividad vanadio-hierro y vanadio-níquel** Se hace lo mismo que en el inciso anterior pero con los datos de índice de selectividad vanadio-hierro y de vanadio-níquel.

**Acidez (pH final)** El valor final del pH se determinó por medio de un potenciómetro marca Cole-Parmer con un electrodo combinado, el cual se calibró con tres soluciones amortiguadoras, a valores de pH de 4, 7 y 10 antes de su uso. El pH se midió en la solución filtrada antes de su dilución y a temperatura ambiente.

**Color de la solución** El color de la solución se observó de manera visual.

**Peso del residuo** El peso del residuo se llevó a cabo en una balanza gravimétrica marca Sartorius modelo BP210S.

**DRX y MEB** Estas técnicas ya fueron descritas en las secciones 3.2.4 y 3.2.6 de las páginas 13 y 15.

**Estimación del nivel de significancia** El procedimiento que a continuación se describe [Murphy, 1977] indica que primero es necesario calcular el efecto de la variable independiente sobre la dependiente y después el nivel de significancia. Éste se obtiene con los puntos centrales y valores previos de otros experimentos. A estos seis datos por separado se les calcula el promedio y la desviación estándar

$$s^2 = \frac{\sum(Y_i - \bar{Y})^2}{(r - 1)} \quad (3.4)$$

y el error de la respuesta

$$S^2 = \frac{\sum(r_i - 1)s_i^2}{\sum(r_i - 1)} \quad (3.5)$$

y con estos datos, los grados de libertad que son 4 y el valor de  $T$  de student (2.776) empleando un nivel de 95% de confianza, se obtiene el nivel de significancia

$$NI = 2.776 * \frac{S}{\sqrt{\frac{N}{4}}} \quad (3.6)$$

siendo  $N$  el número de corridas

El nivel de significancia determina si esa variable independiente es o no significativa para la recuperación del metal; esto es, que si el valor está por debajo de los porcentajes de extracción, la variable independiente no es significativa pero si el valor está por arriba de los

porcentajes de recuperación del metal entonces esa variable independiente es significativa. En las Tablas B.2 y B.3 de las páginas 75 y 77 se encuentra un ejemplo de como se calcularon los efectos y el nivel de significancia de la lixiviación ácida.

### Procedimiento

Cada una de las pruebas del diseño factorial y puntos centrales se realizó siguiendo el procedimiento que a continuación se menciona. Se pesó una cantidad de 5 g de cenizas con una balanza analítica marca Sartorius modelo BP 210 S. Esta masa se vació en un matraz de bola de dos bocas de 100 mL con una barra magnética dentro y se adicionó el ácido sulfúrico con una pipeta volumétrica para dar la relación sólido(peso)-líquido(volumen) requerida. Se colocó un refrigerante de 60 cm de largo en una de las bocas del matraz y en la otra boca, un termómetro. El matraz se colocó dentro de un baño de aceite Nujol previamente calentado. Se reguló la agitación y en un período de aproximadamente 2 a 5 min se alcanzó la temperatura deseada dentro del matraz. Después de transcurridos los 120 min se filtró el lixiviado caliente con un sistema de filtración a vacío consistente de un matraz Kitasato de 150 mL, un embudo tipo Buchner de 5 cm de diámetro y un papel filtro Whatmann del No. 2. El residuo se lavó con agua hasta obtener un filtrado con un pH cercano a siete. El lixiviado se llevó al aforo, con el agua de lavado, en un matraz aforado de 100 mL. Posteriormente se realizaron las diluciones correspondientes para el análisis de los metales en el espectrómetro de absorción atómica.

Se llevaron a cabo 11 corridas en total. Las primeras 8 se realizaron aleatoriamente y los puntos centrales se hicieron por triplicado. Las condiciones a las cuales se realizaron se detallan en la Tabla 3.1 de la página 18.

## 3.4 Lixiviación alcalina

De acuerdo con la información disponible en la literatura para cenizas volantes de bajo grado, la lixiviación alcalina es otra posible vía para liberar el vanadio contenido en los residuos transfiriéndolo a la solución acuosa. Se realizaron pruebas preliminares para estimar el tiempo en el que se logra la mayor extracción del vanadio y, posteriormente, las pruebas factorialmente diseñadas.

### 3.4.1 Pruebas preliminares

Al igual que en la lixiviación ácida se llevaron a cabo estas pruebas para elegir los intervalos de las variables a manejar en el diseño factorial de la lixiviación, en este caso para los tamaños de partícula y el tiempo.

#### Pruebas para la selección del tamaño de partícula

Se realizaron pruebas de lixiviación alcalina de muestras representativas de distintas fracciones granulométricas a las siguientes condiciones: Concentración 2 M de NaOH, temperatura de 90°C; relación sólido-líquido de 1:10, tiempo, 60 min y agitación constante (450 rpm). Se filtró la mezcla, el líquido se analizó y el residuo se lavó, se secó y pesó.

### Pruebas para establecer el tiempo de extracción del vanadio

La lixiviación se realizó utilizando muestra del residuo con un tamaño de partícula menor de  $38 \mu m$  a las siguientes condiciones: Concentración del hidróxido de sodio,  $0.3 M$ ; temperatura ambiente (alrededor de  $20^{\circ}C$ ); relación sólido-líquido 1:5, tiempo de lixiviación,  $3 h$ . Se tomaron muestras de alícuotas cada  $20 min$  las cuales se filtraron, del líquido se tomó un volumen fijo y se llevó al aforo a  $100 mL$  para su análisis y el residuo se lavó, secó y pesó.

### 3.4.2 Pruebas factorialmente diseñadas

Dada la gran cantidad de variables que también se presentan en los procesos de lixiviación alcalina se optó por aplicar similarmente una experimentación factorialmente diseñada para minimizar el número de experimentos y cuantificar el efecto de las variables significativas. El diseño factorial seleccionado es el mismo aplicado en la lixiviación ácida, por lo que sólo se anotarán las condiciones que fueron diferentes.

#### Variables independientes fijadas y su control

Las variables independientes fijas fueron: Agitación, tiempo y tamaño de partícula. Los valores a los cuales se fijaron estas variables se obtuvieron de las pruebas preliminares.

**Agitación** La agitación se controló siguiendo el mismo procedimiento indicado en la sección 3.3.2 de la página 17.

**Tiempo** Cada corrida de la lixiviación alcalina se realizó por un tiempo de  $150 min$ , tiempo medido con un reloj de pulsera.

**Tamaño de partícula** El tamaño de partícula seleccionado fue menor a  $38 \mu m$ .

#### Factores seleccionados y sus niveles

Los factores seleccionados en el diseño experimental fueron el agente lixivante, la relación sólido-líquido, la concentración del agente lixivante y pH inicial y la temperatura.

**Agente lixivante** El agente lixivante fue el hidróxido de sodio.

**Relación sólido-líquido** Esta variable independiente se maneja en la literatura [Gupta y Krishnamurthy, 1992] con valores de 1:4 y 1:5. En el diseño factorial se controló esta variable con nivel alto (+), punto central (PC) y nivel bajo(-); esto es 1:10, 1:7 y 1:4.

**Concentración del agente lixivante y valor de pH inicial** Se realizaron algunos cálculos preliminares con la finalidad de tener una idea de la cantidad y concentración de hidróxido de sodio requerido para reaccionar con el pentóxido de vanadio contenido en las cenizas, tomando en cuenta también los otros compuestos que se encuentran en la matriz. Las concentraciones que se seleccionaron con base en el diseño experimental y los cálculos estequiométricos fueron  $0.5 M$  (nivel bajo),  $2 M$  (nivel alto) y  $1 M$  (punto central) de hidróxido de sodio. El valor de pH inicial de las tres soluciones es de 14.00. Este variable se midió con un potenciómetro marca Cole-Parmer y un electrodo combinado. Antes de

hacer cada una de las mediciones, éste se calibró con soluciones amortiguadoras ("buffer") de valores de pH de 4, 7 y 10

**Temperatura** Las temperaturas seleccionadas se tomaron con base en la literatura [Gupta y Krishnamurthy, 1992], en la cual se marca un intervalo que va desde 60 hasta 100°C. Para el tipo de diseño factorial que se empleó en este trabajo, se optó por tener un nivel alto, uno bajo y uno intermedio. Se seleccionaron 50°C (nivel bajo), 90°C (nivel alto) y 70°C (punto central). La temperatura se controló utilizando el mismo procedimiento indicado en la sección 3.3.2 de la página 18.

### Corridas factoriales

El diseño factorial tiene la forma  $2^3 = 8$  corridas, es decir, se manejan dos niveles una alto (+) y otro bajo (-) y el superíndice tres son las tres variables independientes: concentración del álcali,  $X_1$ ; temperatura de extracción,  $X_2$  y relación sólido-líquido,  $X_3$ .

Tabla 3.2: Tabla de corridas factorialmente diseñadas ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , variables independientes)

factor	$X_1$	$X_2$	$X_3$
número de corrida	Concentración de NaOH (M)	Temperatura (°C)	Relación sólido-líquido (g/mL)
1	0.5	50	1:4
2	2	50	1:4
3	0.5	90	1:4
4	2	90	1:4
5	0.5	50	1:10
6	2	50	1:10
7	0.5	90	1:10
8	2	90	1:10
PC (3)	1	70	1:7

Se realizaron 8 corridas variando la concentración, la temperatura y la relación sólido-líquido en niveles bajos (-) intermedios (PC=punto central) y altos. Esto significa que fueron 8 lixiviaciones, más 3 réplicas del punto central, haciendo un total de 11 lixiviaciones, las que conforman el bloque de la lixiviación con hidróxido de sodio. La Tabla 3.2 de la página 23 presenta las condiciones de cada una de las corridas.

### Respuestas de diseño factorial y su medición

Para el diseño que se aplicó se seleccionaron como variables dependientes o respuestas: El porcentaje de extracción de vanadio en solución, el porcentaje de extracción de níquel en solución, el porcentaje de extracción de hierro en solución, el índice de selectividad vanadio-hierro, el índice de selectividad vanadio-níquel, la acidez final en la solución, el color de la solución, el peso de residuo, las características fisicoquímicas del residuo (difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido). Las respuestas medidas y el procedimiento seguido se realizó como se indica en la sección 3.3.2 de la página 18. En las Tablas C.2 y C.3 de



las páginas 79 y 80 se encuentra un ejemplo de como se calcularon los efectos y el nivel de significancia de la lixiviación alcalina

## 3.5 Tostación-lixiviación

Para el tratamiento combinado de tostación-lixiviación se llevó a cabo un tratamiento de tostación de las muestras en estudio. Consiste del tostado con una sal, con el fin de hacer el metal soluble en agua. Esto convierte al metal en un ión en su máximo estado de oxidación. En particular, el vanadio contenido en el material bajo condiciones oxidantes y una fuente de sodio o potasio se convierte a una sal soluble. Se emplearon carbonatos de sodio y de potasio. Posteriormente, los residuos tostados se lixiviaron con agua para disolver el vanadio.

### 3.5.1 Condiciones experimentales

La variable independiente que se manejó fue el tiempo. Las variables independientes que se mantuvieron fijas fueron: La relación molar de carbonatos de sodio y de potasio, la relación sólido-sólido, la temperatura y los tamaños de partícula.

#### Reactivo fundente

Se empleó el carbonato de sodio junto con el carbonato de potasio en una relación equimolar, lo que corresponde a 43.40% (en peso) de  $Na_2CO_3$  y 56.60% de  $K_2CO_3$  grado anhidro marca Baker.

#### Relación sólido-sólido

Se empleó la relación sólido-sólido 1:10 de residuo a material fundente. Se pesó 1 g de ceniza y se mezcló con 10 g de la mezcla equimolar de carbonatos (carbonato de sodio y carbonato de potasio). La capacidad del crisol de platino con el que se realizó la tostación determinó la cantidad de residuo a procesar.

#### Temperatura

El tostado con esta sal requiere de altas temperaturas que van de 900 a 1200°C. Para el estudio se seleccionó la temperatura de 1000°C, dadas las condiciones del equipo con el que se trabajó. Se utilizó una mufla marca Thermolyne, Type 48000 Furnace. Además, para la lixiviación en agua se usó una parrilla de agitación y calentamiento Thermolyne, matraz de bola de dos bocas de vidrio de 100 mL, refrigerante de vidrio de 60 cm de largo, baño de aceite "Nujol", agitador magnético y termómetro de mercurio de -10 a 100°C.

#### Tamaño de partícula

Se empleó la fracción de residuo con tamaño de partícula promedio menor a 38  $\mu m$ .

#### Tiempo

En la literatura [Goddard y Fox, 1981] se manejan tiempos de tostación desde 30 min hasta 3 h, por lo que se seleccionó un intervalo de cuatro corridas con tiempos de 20, 40, 80 y 160 min. El proceso de tostación se cronometró con un reloj de pulsera.

### 3.5.2 Procedimiento

Cada una de las cuatro corridas se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento. Se pesó 1 g de ceniza y se mezcló con 4.34 g de  $Na_2CO_3$  y 5.66 g de  $K_2CO_3$  previamente desecados. Se vació la mezcla al crisol de platino y se homogeneizó. Se colocó el crisol dentro de la mufla a  $1000^\circ C$ . Se sacó el crisol al tiempo correspondiente (que se encontraba al rojo vivo). Posteriormente, se enfrió el crisol sumergiéndolo en un vaso de precipitados lleno de agua fría, se golpeó la base del crisol para aflojar la mezcla tostada. El producto tostado se molió en un mortero de porcelana. Posteriormente, se pesó y se procedió a lixiviarlo con agua. Las condiciones de la lixiviación fueron: Una relación de mezcla tostada-agua de 1:10, temperatura de  $90^\circ C$  y un tiempo de 1 h. La lixiviación se llevó a cabo en un matraz de bola de dos bocas de vidrio, al cual se le introdujo una barra magnética para su agitación. Se colocó el termómetro de mercurio de  $-10$  a  $100^\circ C$  en una de las salidas del reactor y en la otra salida se colocó un refrigerante de vidrio de 60 cm de largo. El matraz se sumergió dentro de un baño de aceite de "Nujol" y la agitación se accionó. La solución resultante de la lixiviación se filtró empleando un embudo Buchner y un matraz Kitasato. El filtrado se lavó con agua destilada sobre el papel filtro varias veces; posteriormente, el filtrado se secó, pesó y analizó por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los análisis de microscopía electrónica de barrido se hicieron de forma puntual, es decir, se seleccionó una partícula y se realizó el análisis cuantitativo. También se seleccionaron varias partículas para después realizar el análisis cuantitativo, obteniéndose un promedio. Al agua madre de la lixiviación se le midió el pH y se le determinó la concentración de vanadio por análisis de espectroscopía de absorción atómica (EAA) y se calculó el porcentaje de vanadio extraído.

## 3.6 Lixiviaciones sucesivas

Las lixiviaciones sucesivas consisten básicamente en llevar a cabo dos o tres lixiviaciones con el mismo residuo; lavando el residuo entre una y otra lixiviación y manteniendo las condiciones de la primera lixiviación en las posteriores; con el fin de extraer la mayor cantidad posible de los elementos de interés. En este caso se realizaron lixiviaciones sucesivas utilizando dos agentes lixiviantes. Los medios lixiviantes empleados fueron el ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio. Una vez que fueron obtenidas las variables óptimas para extracción o recuperación de vanadio, se realizaron lixiviaciones en dos etapas con uno de los agentes lixiviantes, conservando para ello las condiciones experimentales óptimas del diseño encontradas previamente.

### 3.6.1 Condiciones experimentales

Las condiciones de las lixiviaciones sucesivas fueron: Agentes lixiviantes, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio; concentración del agente lixiviante,  $H_2SO_4$  1.5 M y  $NaOH$  2 M; temperatura,  $90^\circ C$ ; agitación, 450 rpm, fija; relación sólido-líquido, 1:10; tiempo, 150 min para la lixiviación ácida y 120 min para la alcalina; tamaño de partícula, 62.5  $\mu m$  para la ácida y menor a 38  $\mu m$  para la alcalina.

### 3.6.2 Procedimiento

Se pesaron 20 g ceniza y se hicieron reaccionar con 200 mL de  $H_2SO_4$  1.5 M. Se colocó el termómetro en una de las salidas del reactor y en la otra salida el refrigerante. El matraz se sumergió dentro de un baño de aceite de "Nujol" previamente calentado a  $90^\circ C$  por medio de una parrilla de calentamiento. Se accionó la agitación y se dejó transcurrir el proceso por 150 min, verificando la temperatura durante ese tiempo cada 20 min. Se filtró el lixiviado con un embudo Buchner y un matraz Kitasato. El residuo se lavó con agua destilada sobre el papel filtro varias veces hasta obtener en las aguas de lavado un  $pH = 7.0$ . El papel filtro con el residuo lavado se secó y pesó. La solución madre se llevó al aforo a 250 mL. Se prepararon las diluciones correspondientes para el análisis por EAA. Este procedimiento se repitió para la lixiviación alcalina, pero ahora el tiempo de reacción fue de 120 min. Posteriormente, se pesaron 5 g de cada uno de los residuos de la primera etapa de lixiviación tanto ácida como alcalina, los cuales se lixiviaron nuevamente bajo las mismas condiciones. Para la lixiviación ácida, se tomaron 5 g de la primera etapa, se mezclaron con 50 mL de ácido sulfúrico 1.5 M, relación 1:10, por 150 min a una temperatura de  $90^\circ C$ . Para la lixiviación alcalina se tomó la misma cantidad del residuo que en la lixiviación ácida, se mezcló con  $NaOH$  2 M, relación sólido-líquido 1:10, por 120 min a una temperatura de  $90^\circ C$ . Una vez terminada la segunda etapa de lixiviación se filtró, enjuagó el residuo con agua destilada hasta un pH neutro y la solución madre se analizó en el EAA. Se calcularon los porcentajes de extracción de vanadio, de níquel y de hierro a partir de las lecturas en ppm obtenidas; así como los índices de selectividad  $V - Fe$  y los índices de selectividad  $V - Ni$ . Los residuos fueron analizados por DRX y MEB. Para el caso de las lixiviaciones sucesivas, para las segundas lixiviaciones, se cambió el agente lixivante bajo las mismas condiciones de lixiviación.

#### Reactivos

Se usaron ácido sulfúrico e hidróxido de sodio grado analítico marca Baker.

#### Equipo

Se emplearon parrillas de agitación y calentamiento marca Thermolyne, matraces de bola de dos bocas de vidrio de 100 mL, refrigerantes de vidrio de 60 cm de largo, baños de aceite "Nujol", agitadores magnético y termómetros de mercurio de  $-10$  a  $100^\circ C$ .

## 3.7 Precipitación

La precipitación del vanadio se llevó a cabo a partir de la solución resultante de una lixiviación alcalina del residuo bajo las condiciones de la corrida ocho. Se emplearon los ácidos clorhídrico y sulfúrico para bajar el pH de la solución y cloruro de amonio y sulfato de amonio para formar los vanadatos de amonio.

### 3.7.1 Procedimiento

El experimento constó de dos partes; una empleando el  $NH_4Cl$  y  $HCl$  y en la otra  $(NH_4)_2SO_4$  y  $H_2SO_4$ . En cada una de las partes se hicieron dos experimentos en los que básicamente se invirtió el orden de adición; es decir; primero se adicionó el ácido clorhídrico seguido de cloruro de amonio a la solución alcalina y en otro experimento primero cloruro de amonio seguido

del ácido clorhídrico. Posteriormente, en la segunda parte se llevó el mismo experimento pero ahora empleando el sulfato de amonio y el ácido sulfúrico.

A continuación se describe cómo se llevó a cabo la precipitación empleando ácido clorhídrico y cloruro de amonio. Se colocaron 100 mL de la solución resultante de la lixiviación alcalina en un vaso de precipitados de 250 mL y se inició la agitación magnética. Se adicionó gradualmente ácido clorhídrico 6 M mediante una bureta de 10 mL de capacidad. Después de cada adición de 0.5 mL se midió el pH con un potenciómetro marca Cole-Parmer y la conductividad eléctrica con un conductímetro marca Tacussel tipo CDVR 62. Se agregó tanta cantidad de ácido como fuera necesaria para bajar el pH hasta 12. Se dejó reposar la solución por 24 h para facilitar la formación de cristales. La solución con cristales se filtró y el precipitado se secó, pesó y analizó por medio de DRX y MEB. Una solución saturada de cloruro de amonio se adicionó a la solución resultante de la filtración anterior. También se midió la conductividad eléctrica y el valor de pH después de cada 0.5 mL de volumen adicionado. Se agregó el volumen necesario para ajustar el pH hasta 8. Se dejó reposar la solución por 24 h, se filtró la solución con cristales y el precipitado se secó y pesó para ser analizado. Finalmente, se adicionó ácido clorhídrico hasta bajar el pH a 2. Cada vez que apareció un precipitado, éste se filtró de la solución, se secó, se pesó y se analizó.

En el segundo experimento de la primera parte, se aplicó el mismo procedimiento pero iniciando con cloruro de amonio, seguido de ácido clorhídrico y, finalmente, cloruro de amonio. Fueron dos secuencias de precipitación cuya diferencia esencial radica en el orden de adición de la sal y el ácido. Este cambio en el orden de adición busca observar los posibles efectos que sobre la precipitación del vanadio tiene el orden de adición de la sal y el ácido.

En la segunda parte, correspondiente al uso del ácido sulfúrico 4M y sulfato de amonio, se llevó a cabo el mismo procedimiento experimental utilizado para el ácido clorhídrico y cloruro de amonio incluyendo un cambio en el orden de adición. Por lo tanto, se exploraron cuatro rutas de precipitación distintas.

### 3.7.2 Caracterización de los precipitados

Para la caracterización de los precipitados se observó visualmente el color, se empleó la técnica de difracción de rayos X y el cálculo del porcentaje de vanadio precipitado se realizó gravimétricamente. Con esta técnica se identificaron los compuestos que se formaron en la precipitación a través de la muestra.

## 3.8 Calcinación

La calcinación es la etapa en la cual se obtienen óxidos de vanadio a partir de los precipitados de vanadatos de amonio. Todos los precipitados obtenidos fueron sometidos a calcinación y los productos calcinados se analizaron.

### 3.8.1 Procedimiento

Se pesó una cantidad aproximada de 0.5 g del precipitado seco y se colocó en un crisol de porcelana puesto previamente a peso constante. Se introdujo la cápsula en la mufla marca Lindberg SIB, Industrias Sola Básica, a una temperatura de 500°C constante por un período de 1 h. Una vez transcurrido el tiempo, se colocó la cápsula dentro del desecador para pesar

el producto calcinado una vez frío. El material calcinado se transfirió a una bolsa de plástico previamente etiquetada y fue analizado por DRX y MEB.

### **3.8.2 Caracterización de los productos calcinados**

Para la caracterización de los productos calcinados obtenidos de las 6 corridas se empleó la técnica de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido para identificar los compuestos presentes en la muestra. Todos los análisis fueron analizados por duplicado.

# Capítulo 4

## Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a la caracterización del residuo, las lixiviaciones ácidas y alcalinas, la tostación-lixiviación, las lixiviaciones en etapas, la precipitación del vanadio y la calcinación del precipitado y su análisis y discusión

### 4.1 Caracterización de las cenizas

La caracterización de las cenizas incluyó las técnicas de granulometría, análisis químico, separación magnética, difracción de rayos X, menagrafía y microscopía electrónica de barrido

#### 4.1.1 Análisis granulométrico

La Figura 4 1 muestra el porcentaje retenido y el acumulado en función del tamaño de partícula del residuo, obtenidos mediante las técnicas granulométricas descritas en la página 11

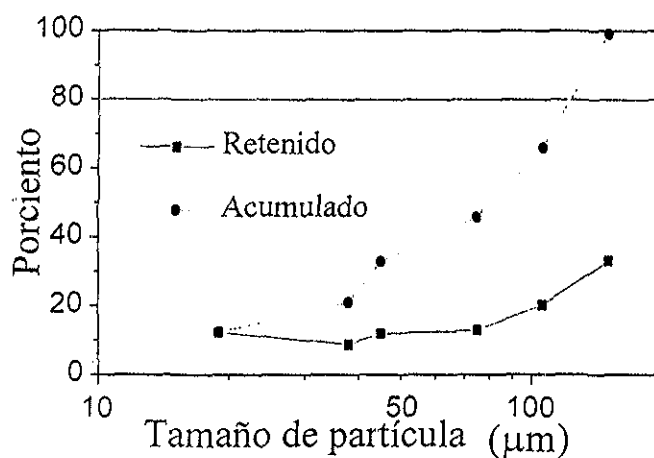


Figura 4 1: Porcentaje retenido y acumulado en función del tamaño de partícula

En la Figura se observa que se tiene una distribución granulométrica (porcentaje retenido) casi uniforme; es decir, los porcentajes retenidos son muy cercanos entre sí dando una tendencia casi horizontal, con mayor abundancia de partículas de tamaños mayores a  $150 \mu m$ , teniéndose hasta un 33% de partículas retenidas a este tamaño. Esto puede deberse a que el residuo es de naturaleza homogénea y a que la mayoría de las partículas tienen resistencias similares a la ruptura. La abundancia relativa de partículas gruesas quizás se deba a que haya una fracción mineral que resistió la molienda, probablemente un compuesto del tipo silicoaluminato.

En relación a la curva de porcentaje acumulado, se observa que la forma de esta curva tiene el comportamiento típico de los minerales pulverizados. Además, se ve que el 80% del residuo tamizado tiene un tamaño de partícula inferior a  $105 \mu m$ . Debido a esta característica, este material tiene un área superficial considerable que puede favorecer que los compuestos contenidos en el residuo sean atacados durante la lixiviación.

#### 4.1.2 Composición química

La Tabla 4.1 muestra los porcentajes en peso de los elementos relevantes, en función del tamaño de partícula del residuo obtenidos mediante absorción atómica (ver procedimiento de la página 12). Note que esta tabla contiene sólo el porcentaje en peso de los elementos analizados, el faltante para el ajuste a 100 %, puede atribuirse principalmente al oxígeno y escasamente al azufre que son los aniones que componen la escoria.

Tabla 4.1: Porcentaje en peso de algunos elementos del residuo en función del tamaño de partícula

Elemento	Diferentes fracciones granulométricas de la escoria						
	$150 \mu m$	$105 \mu m$	$75 \mu m$	$62.5 \mu m$	$45 \mu m$	$38 \mu m$	$x < 38 \mu m$
Vanadio	16.8	20.7	25.7	30.5	25.4	25.5	28.2
Níquel	3.0	4.0	4.8	4.9	4.8	3.9	3.2
Hierro	0.9	1.3	2.0	2.0	1.9	1.5	1.9
Calcio	0.57	0.63	0.78	0.95	3.45	4.25	4.49
Cobre	0.0039	0.010	0.013	0.0075	0.013	0.015	0.018
Cromo	0.025	0.082	0.103	0.088	0.090	0.092	0.068
Aluminio	3.6	3.3	3.9	3.7	1.7	1.7	1.1
Silicio	-	-	-	15.16	-	-	10.08
Zinc	0.0088	0.020	0.028	0.047	0.030	0.031	0.033
Azufre	0.246	0.236	0.703	0.599	0.566	0.741	0.655
Nitrógeno	0.543	0.908	1.638	1.637	1.926	1.007	0.614
Total *	25.69	31.18	39.66	59.58	39.87	38.73	50.5

Nota: La diferencia al 100% está dada por los contenidos de oxígeno y azufre, que son los aniones que componen las escorias.

En la Tabla se observa que el vanadio está distribuido más homogéneamente en las fracciones granulométricas de  $100 \mu m$  o menos, de 25.4 a 30.5%, con un máximo de 30.5% a  $62.5 \mu m$  (tamaño de partícula intermedio) y que, en las dos fracciones de 105 y  $150 \mu m$ , se tenían el valor mínimo de 16.8% a  $150 \mu m$  y el de 20.7% para  $105 \mu m$ . La desviación estándar de las fracciones menores de  $100 \mu m$  fue de 1.33. Este comportamiento sugiere que,

a tamaños de partícula más grandes de  $62.5 \mu\text{m}$ , los compuestos de vanadio probablemente se encuentran ocluidos dentro de la matriz, lo cual hace que se tengan bajas disoluciones del metal. Por otro lado, con tamaños de partícula menores a  $62.5 \mu\text{m}$ , los compuestos de vanadio, quizá se encuentran completamente liberados, por lo que, para obtener una alta extracción de vanadio se requieren tamaños de partícula menores a  $62.5 \mu\text{m}$ .

El contenido de vanadio en este residuo es alrededor de diez veces mayor que el reportado en los minerales y residuos evaluados por Gupta y Krishnamurthy (1992), lo cual hace que este residuo sea una fuente potencial de extracción económicamente viable de este metal. Así, al lograrse la extracción de vanadio y la de otros metales, este residuo será menos tóxico al ambiente y su reaprovechamiento más viable.

En relación al níquel, se observa que en las fracciones granulométricas cercanas a  $62.5 \mu\text{m}$  se tiene un mayor porcentaje, con un máximo de 4.9% a  $62.5 \mu\text{m}$  y que en los mínimos están para  $150 \mu\text{m}$  de 3.0% y para partículas menores de  $38 \mu\text{m}$  (3.2%).

Dado que solamente se hicieron muestras por duplicado, ya que eran análisis preliminares, no puede concluirse más que el uso de partículas de  $65 \mu\text{m}$  para los experimentos de extracción.

En resumen, la composición química confirma que las escorias de combustión en estudio tienen porcentajes de vanadio y níquel mayores que las reportadas en la literatura [Gupta y Krishnamurthy, 1992].

### 4.1.3 Separación magnética

La fracción magnética representa el 0.685% en peso de la escoria. Por lo tanto, la separación magnética de la escoria no es un método práctico de eliminación del hierro ya que el rendimiento involucra una cantidad pequeña de éste. El estudio de esta fracción magnética, para evaluar posibles interferencias en la recuperación de vanadio por otros métodos realizado por difracción de rayos X, indica los siguientes resultados.

La Figura 4.2 muestra las intensidades en cuentas por segundo (cuenta/s) con respecto al ángulo  $\theta$  obtenidas por difracción de rayos X (según el procedimiento descrito en la página 13).

Los compuestos que se identificaron por difracción de rayos X de la fracción magnética de la escoria fueron:  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{Al}_{30}\text{V}_{12.5}\text{Fe}_{7.5}$ ,  $\text{FeVO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_6$ ,  $\text{Fe}_{0.716}\text{V}_{1.28}\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ . Estos compuestos contienen vanadio, hierro, níquel, aluminio y calcio combinados con el oxígeno. Dado que estos óxidos fueron atraídos por el magneto son, obviamente, magnéticos. Como se observa, algunos de estos compuestos contienen además de hierro y de níquel, vanadio, lo cual significa que al llevarse a cabo la lixiviación del vanadio, necesariamente se disolverá parte del hierro, níquel, calcio y aluminio; limitándose así la selectividad.

### 4.1.4 Difracción de rayos X

La Figura 4.3 muestra el difractograma de una muestra representativa de la escoria (ver página 13).

Los compuestos identificados por difracción de rayos X en la escoria total son:  $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Los compuestos encontrados en la fracción magnética no aparecen en este difractograma, quizá por estar su concentración por debajo del 5%. Además, en este difractograma se observa la presencia de compuestos de vanadio que integran otros elementos.



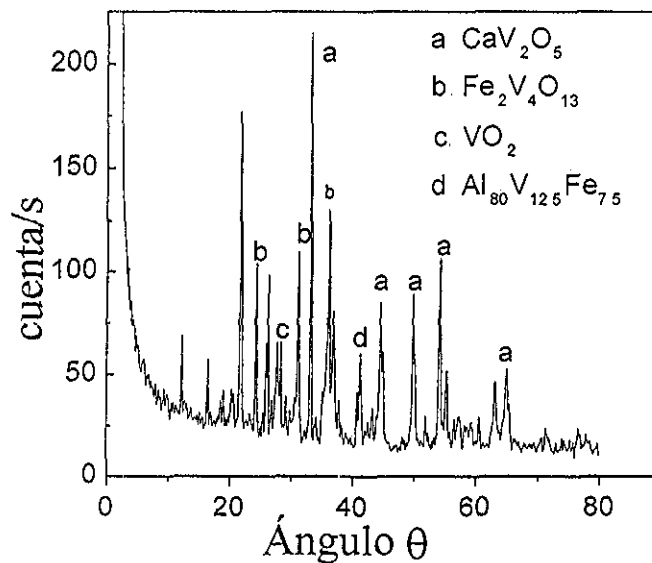


Figura 4 2: Difractograma de la fracción magnética del residuo

como el níquel y el calcio. Esto puede implicar que la separación del vanadio no podrá ser selectiva, ya que en el caso del vanadato de calcio, al liberar el vanadio, también se liberaría el calcio; lo mismo sucedería con el vanadato de níquel, al extraer el vanadio, junto con él se extrae el níquel. Dado que el sulfato de calcio posee propiedades puzolánicas, es posible que al combinarse con agua o hidratarse, se expandería y podría llenar poros y grietas en las partículas de escoria limitando la lixiviación del vanadio

Asimismo, considerando que se llevara a cabo la tostación-lixiviación de la escoria en presencia de cuarzo, este material le conferiría dureza, resistencia al ataque químico durante la digestión y un mayor consumo de sodio con una producción de compuestos insolubles en agua. Según Goddard y Fox (1981), estas reacciones podrían llevar a dos estados de oxidación distintos, debido a la fuerte tendencia anfotérica de los óxidos de vanadio, los cuales pueden formar iones complejos y redes con los silicatos, todo lo cual es indeseable

En esa misma referencia bibliográfica, los autores dan el nombre de “bronzes” a este tipo de compuestos, aunque se considera que este apelativo no es un muy afortunado porque guía a confusiones con el bronce (aleación de cobre y estaño).

Sin embargo, dado que esto es una suposición, se realizó la tostación-lixiviación con agua para corroborarlo.

#### 4.1.5 Menografía

En las Tablas 4 2 y 4 3 se resumen las características principales de algunas fases visualmente abundantes encontradas mediante la observación menográfica, ver página 14. Para distinguirlas entre sí se les ha asignado un número.

Se observó sólo el 90% de la superficie expuesta, ya que unos trozos de la superficie no quedaron completamente pulidos. Se encontraron alrededor de 10 a 15 clases de partículas o fases diferentes, corroborando las observaciones de difracción de rayos X. Alrededor del 50% en volumen de las fases encontradas muestran evidencia de haber pasado por el estado líquido o al menos por la fase vítrea. Estas fases vítreas muestran ex-soluciones de otras fases, inclusiones de fases o partículas sólidas, burbujas y/o gotas de otras fases en su seno. Además,

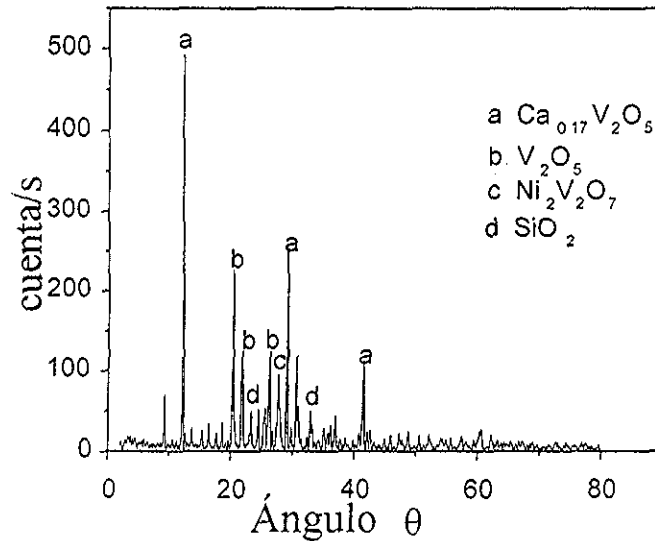


Figura 4.3: Difractograma del residuo, fracción conteniendo partículas de tamaño inferior a 0.038mm

Tabla 4.2: Propiedades de algunas fases del residuo observadas visualmente en el microscopio

Fase	Color	Reflectancia (%)	Birreflectancia	Anisotropía
1	Gris tinte verde	5	no	no
2	Gris	12	no	no
3	Verde-pardo y café	10	no	no
4	Crema tinte verde	14	no	Azul débil
5	Crema y café claro	6-12	Crema y café	Azul y verde

las maclas observadas evidencian la presencia de esfuerzos de expansión o contracción térmica y/o producidos durante la trititación y molienda del residuo

Sólo una fase sólida presentó pleocroismo. Algunas fases son anisotrópicas y la mayoría son isotrópicas. Algunas fases presentaron reflexiones internas de color blanco intenso, otras de color amarillo-naranja débiles y otras de color rojo intenso. La mayoría de las fases sólidas no presentan burbujas o, si acaso, las tienen escasas y pequeñas. Solamente se identificaron positivamente algunos pequeños fragmentos de hematita (menos del 5% en área). El resto de las fases sólidas y las fluidas no se identificaron plenamente por esta técnica porque no existe información menagráfica reportada en la literatura sobre estas fases. En las tablas menagráficas, con respecto a los minerales no metálicos (gangas), del tipo de aluminio-silicatos y las espinelas, no se encontraron fichas correspondientes a las fases observadas en estos residuos. Las fases encontradas, además de ser muy poco reflejantes, no se les considera menas importantes y, por lo tanto, es natural que no hayan sido estudiadas. Las fases que no pasaron por el estado sólido o cristalizaron eudralmente, se presentan típicamente en texturas de islas y caries, siendo reemplazados por otras fases sólidas y/o por fases líquidas. Esto quiere decir que hay unas fases que cristalizaron como partículas sólidas de varios tamaños, luego cayeron o fueron rodeadas por un líquido y luego reaccionaron con el líquido formando una nueva fase. Las fases vídrias que se presentan como continuas, llenaron los huecos entre las partículas sólidas y luego las atacaron químicamente. Estas fases que fueron

Tabla 4.3: Fases encontradas en el residuo mediante microscopio y sus características ópticas

Fase	Reflexiones Internas	Textura
1	Amarillo verdosas, blancas	Fase continua, llenando huecos y con burbujas
2	No	Fase continua, llenando huecos y con burbujas
3	Abundantes amarillas, verdes y cafés	Fase continua con zonación concéntrica y en formas caprichosas
4	No	Iridiscente y formando recubrimientos o es producto de reacción
5	Superficiales	Maclas que causan reflexiones internas. Textura de cañes y con burbujas aplastadas

fluidas presentan burbujas de forma casi esférica de tamaños entre 1 y 100  $\mu\text{m}$ . También presentan gotas o cristallitos en el intervalo de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , los cuales quizá se exsolvieron, se incorporaron en la fase líquida o son los remanentes de partículas sólidas anteriores. Las fases vítreas son isotrópicas (evidencia de su paso por el estado líquido), reflectancia de 4 a 8%, con reflexiones internas intensas y débiles (blancas, amarillas, rojas, verdes y azules) y típicamente asociadas a la presencia de una fase adicional (gota, burbuja o sólido). Se presentaron variaciones en las características entre las distintas fases fluidas lo cual quizá se deba a sus diversas composiciones químicas. Se determinaron las propiedades de la mayoría de las fases cristalinas encontradas, con reflectancias en el intervalo de 4 a 18%. Sin embargo, no se logró asociar plenamente la información petrográfica con la de difracción de rayos X, ni con la composición química obtenida por análisis químico o la microscopía electrónica de barrido.

#### 4.1.6 Microscopía electrónica de barrido

Se observó que estas escorias presentan una diversidad (formas, tamaños y texturas) de partículas con al menos tres tipos distintivos al MEB, las cuales se les denominó partículas oscuras, blancas y compuestas. La Tabla 4.4 presenta los porcentajes de los óxidos (calculados a partir de los porcentajes elementales promedio de varios tipos de partículas obtenidos por EDS) durante su observación por microscopía electrónica de barrido (ver página 15).

Las partículas oscuras presentan mayoritariamente alrededor del 87% de óxido de silicio y 10% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . De acuerdo con esta composición estas partículas están compuestas principalmente por sílice y/o silicatos de vanadio. Coincidentemente, por menografía se encontró una fase vítrea abundante con propiedades similares a la sílice. También se halló sílice por difracción de rayos X y se encontró un alto contenido de silicio en la composición química por digestión por lo que, seguramente, se trata de partículas de silicatos de calcio o aluminio con óxidos de vanadio, hierro y níquel embebidos.

Las partículas blancas presentan alrededor de un 80% de pentóxido de vanadio y concentraciones considerables de óxidos de aluminio, hierro, níquel y sílice. Esta composición muestra que el vanadio está concentrado en este tipo de partículas, haciéndolo más fácil

Tabla 4.4: Composición en forma de óxidos de los residuos por MEB

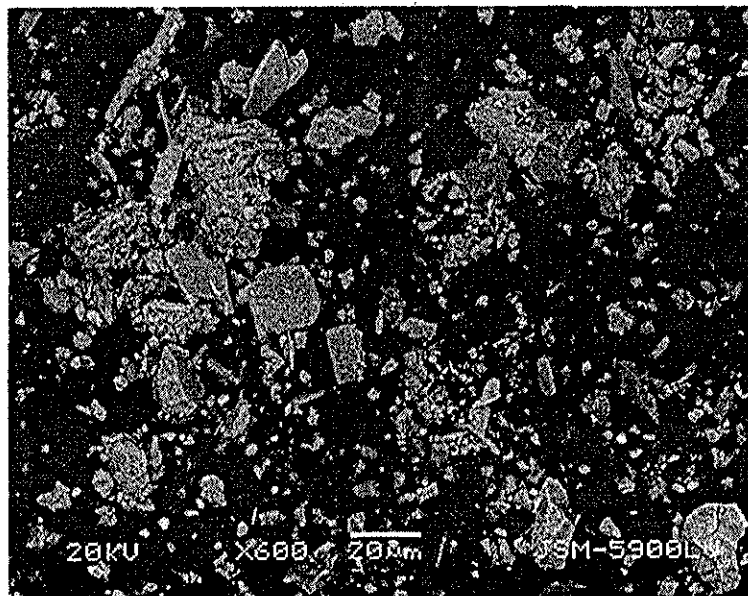
Componente (%)	Partículas oscuras	Partículas blancas	Partículas compuestas
$Al_2O_3$	1.43	5.88	43.35
$SiO_2$	86.65	2.48	3.09
$SO_3$	0.71	2.33	1.41
$V_2O_5$	10.05	79.95	18.21
$Fe_2O_3$	0.75	4.17	3.85
$NiO$	0.70	3.26	30.09
$Na_2O$	n.i.	0.65	n.i.
$CaO$	n.i.	1.13	n.i.
$TiO_2$	n.i.	0.54	n.i.

n.i. No identificado

de lixiviar. Sin embargo se observa que estas partículas no son tan abundantes y también contienen hierro y níquel, lo cual limita la selectividad durante la lixiviación.

Las partículas compuestas presentan porcentajes relativamente altos de óxido de aluminio (43%), óxido de níquel (30%) y pentóxido de vanadio (19%), en relación con los otros óxidos encontrados. Esto sugiere que hay partículas ricas en vanadio y níquel; las cuales tienen también un alto contenido de alúmina. La presencia de níquel puede provocar una baja selectividad en la lixiviación. La presencia de alúmina es indeseable porque es un óxido que resiste a la lixiviación y además de consumir reactivo, puede probablemente impedir la lixiviación completa del vanadio.

En la Figura 4.4 se muestra una microfotografía obtenida por MEB de una muestra representativa de la escoria. En esta imagen se observan los tres tipos de partículas mencionadas anteriormente.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.4: Microfotografía del residuo a 600X

Las partículas oscuras, de aspecto "eudral", son escasas con tamaños de partícula inferiores a  $20\mu\text{m}$ . Las partículas blancas son equiaxiales y homogéneas con un tamaño de partícula típico de  $20\mu\text{m}$ . Las partículas compuestas son de fractura vítrea, no porosas y con tamaños de partícula mayores a  $20\mu\text{m}$ . Además de las partículas mencionadas hay partículas muy pequeñas del orden de  $1\mu\text{m}$ . Estas observaciones morfológicas concuerdan con lo encontrado en la menografía.

## 4.2 Lixiviación ácida

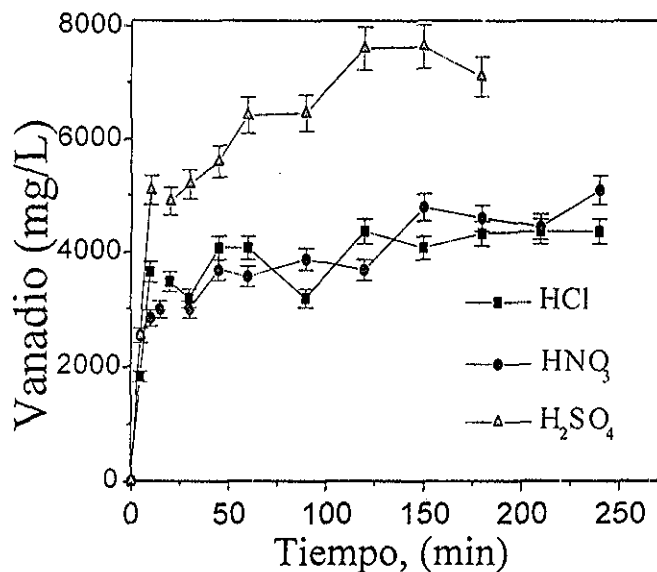
En esta sección se presentan los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de lixiviación y las factorialmente diseñadas utilizando ácido sulfúrico.

### 4.2.1 Pruebas preliminares

Las pruebas preliminares incluyeron la selección del tipo de ácido, el tiempo de lixiviación y el tamaño de partículas de la escoria; información con la cual se desarrollaron las pruebas factorialmente diseñadas.

#### Selección del ácido y el tiempo de lixiviación

La Figura 4.5 muestra el efecto del ácido (clorhídrico, nítrico y sulfúrico) y el tiempo sobre la concentración de vanadio obtenido bajo las condiciones experimentales descritas en la página 16.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.5: Influencia del tiempo sobre los porcentajes de extracción de vanadio y los diferentes ácidos empleados para la lixiviación.

En esta gráfica se observa que se obtiene casi el doble de la concentración de vanadio disuelto utilizando ácido sulfúrico que con los otros ácidos. La estequiometría de estas reacciones muestra que por cada mol de ácido sulfúrico se debe obtener el doble de moles

del ion dioxivanadio ( $VO_2^+$ ) que, con respecto al ácido clorhídrico o al nítrico. Esto puede deberse a que es un ácido diprótico (el cual libera el doble de iones hidronio que el clorhídrico y el nítrico), además de que sus dos constantes de disociación son altas. Dado que las concentraciones molares de los ácidos fueron las mismas, es de esperarse una mayor disolución del vanadio con ácido sulfúrico. En la curva del ácido sulfúrico se observa que se presentan dos pendientes: La primera de un valor elevado y la segunda con un valor menor con respecto a la primera. Esto probablemente puede ser evidencia de que hay dos comportamientos para la disolución del vanadio con ácido sulfúrico. En el primero, la velocidad de disolución del vanadio es alta en los primeros cinco minutos. Para el segundo comportamiento, hay disolución del vanadio pero con una velocidad inferior a la de la primera parte. Estos comportamientos quizá se deban a la naturaleza química del ácido sulfúrico, ya que su primera disociación es fuerte favoreciendo una cinética de lixiviación rápida y la segunda es menos fuerte favoreciendo una lixiviación más lenta.

Las curvas de los ácidos clorhídrico y nítrico tienen prácticamente el mismo comportamiento, con una velocidad de disolución de vanadio ligeramente más lenta que la segunda del ácido sulfúrico. La similitud de estos dos comportamientos quizá se deba a que ambos ácidos son monopróticos y fuertes.

Se obtienen las máximas concentraciones de vanadio para tiempos entre 120 y 150 *min*, para sulfúrico de 7.639 *g/L*, para nítrico de 4.78 *g/L* y para clorhídrico de 4.36 *g/L*. Dado que ya no se tiene una disolución considerable del vanadio después de 120 *min*, no es necesario prolongar las lixivaciones más allá de 2 horas. Por lo anterior, resulta conveniente realizar las lixivaciones factorialmente diseñadas con un tiempo de 2 horas cada una. Finalmente, con base en la información anterior y, dado que el ácido sulfúrico es más barato que el clorhídrico y el nítrico, y a que el manejo del sulfúrico aunque riesgoso, es menor o igual que los otros dos, se escoge utilizar ácido sulfúrico para llevar a cabo las lixivaciones factorialmente diseñadas.

### Selección del tamaño de partícula

La Figura 4.6 presenta los porcentajes de extracción de vanadio, níquel y hierro en función del tamaño de partícula, obtenidos bajo las condiciones experimentalmente descritas en la página 16.

En esta figura se aprecia que la disolución del vanadio, níquel y hierro es mayor a tamaños de partícula menores de 105  $\mu m$ . La curva del níquel, hierro y vanadio son semejantes en cuanto a su comportamiento. Comparando los valores de las recuperaciones de éstos, se tiene que las del vanadio y las del hierro son más del doble de las del níquel. Los comportamientos de estas curvas son parecidos a los observados en la Tabla 4.1 de la página 30, por lo que la explicación de la tendencia puede ser la misma, es decir que a tamaños menores (con áreas superficiales para la transferencia de los iones mayores), se tiene una mayor liberación y, por lo tanto, una mayor lixiviación. Por lo anterior, se establece un tamaño de partícula de escoria menor a 38  $\mu m$  para la realización de las lixivaciones factorialmente diseñadas.

### 4.2.2 Pruebas factorialmente diseñadas

A continuación se presentan los resultados de la lixiviación ácida factorialmente diseñada y su discusión. La Tabla B.1 de la página 73 del apéndice B muestra los porcentajes de extracción de vanadio, hierro y níquel, así como los índices de selectividad vanadio-níquel y vanadio-hierro de las corridas factoriales de la lixiviación ácida, las cuales fueron obtenidas bajo las condiciones experimentales descritas en la Tabla 3.1 de la página 18 del capítulo tres. A

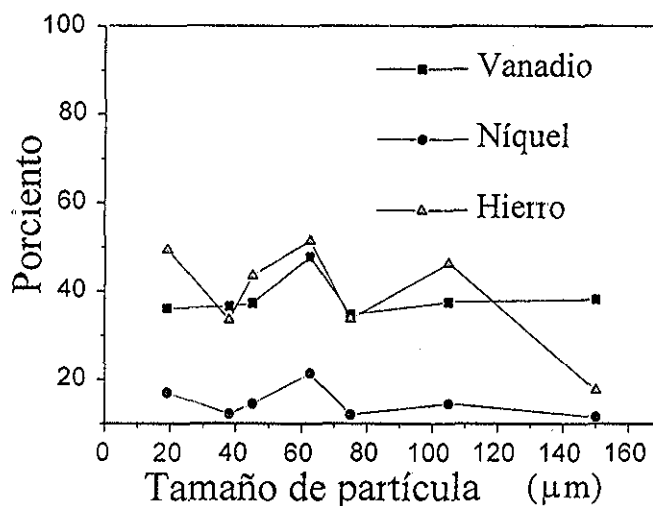


Figura 4.6: Porcentaje de recuperación de vanadio, hierro y níquel en función del tamaño de partícula del residuo para la lixiviación ácida

partir de esta Tabla y de los procedimientos dados en la página 20, se calcularon los efectos y niveles de significancia con los cuales se construyó la Tabla 4.5 la cual muestra los resultados del análisis estadístico de los experimentos: Los efectos que tienen la concentración, la temperatura y la relación sólido-líquido sobre las recuperaciones de vanadio, hierro y níquel y los índices de selectividad V-Ni y V-Fe, así como los niveles de significancia respectivos

Tabla 4.5: Efectos de la concentración, temperatura, relación sólido-líquido sobre la lixiviación ácida. Los efectos significativos están en negritas

Efecto	Concentración	Temperatura	Relación sólido-líquido	Nivel de significancia
Vanadio	<b>19.67</b>	1.35	<b>15.07</b>	1.77
Níquel	<b>6.80</b>	<b>5.19</b>	1.96	2.22
Hierro	<b>16.43</b>	<b>12.61</b>	<b>5.95</b>	4.76
$I_{V-Ni}$	-0.38	<b>-1.17</b>	0.54	0.47
$I_{V-Fe}$	0.074	<b>-0.34</b>	<b>0.22</b>	0.12

Al aumentar la concentración de ácido (de 0.5 a 1.5 M) se incrementa significativamente la extracción del vanadio (porque el efecto es mayor que el nivel de significancia), en alrededor de 20%. El aumento de temperatura no produce un efecto significativo sobre la extracción del vanadio, porque el efecto fue menor que el nivel de significancia. El aumento de la relación sólido-líquido (de 1:4 a 1:10), aumenta significativamente la recuperación de vanadio hasta en un 15%. Los efectos de la concentración y la relación sólido-líquido son mucho mayores que el de la temperatura. Esto quizá puede explicarse suponiendo que el mecanismo que controla la velocidad de disolución del vanadio es el de difusión de los  $H^+$ , desde el seno de la solución hacia la superficie de la partícula o el de la difusión del vanadio disuelto, desde la superficie hacia el seno de la solución. Si la difusión es el mecanismo controlante, entonces ésta obedece la ecuación:

$$N_{H^+} = \frac{A_{partícula} D_{H^+-solución} (C_{H^+_{solución}} - C_{H^+_{superficie}})}{\sigma \delta_{H^+}} \quad (4.1)$$

en donde  $N_{H^+}$  es el flux molar de los  $H^+$ ,  $A_{partícula}$  es el área de la partícula,  $D_{H^+-solución}$  es el coeficiente de difusión de  $H^+$  en el seno de la solución,  $C_{H^+_{solución}}$  es la concentración de los  $H^+$  de la solución,  $C_{H^+_{superficie}}$  es la concentración de los  $H^+$  en la superficie,  $\sigma$  es el factor de forma y  $\delta_{H^+}$  es el espesor de la capa límite de difusión líquida de los  $H^+$ . Como puede verse en esta ecuación, un aumento de la concentración del ácido ( $C_{H^+_{solución}}$ ), resultaría en una mayor velocidad de disolución del vanadio, porque habría un mayor flujo de iones  $H^+$ ,  $N_{H^+}$

En el caso de la relación sólido-líquido, para aumentarla se incrementó el volumen de ácido adicionado al reactor. Este aumento de volumen cambió la agitación del sistema, provocando una mayor turbulencia. También se sabe que al aumentar la turbulencia disminuye el espesor de la capa límite líquida ( $\delta$ ) alrededor de las partículas. Como se ve en la ecuación, disminuyendo el espesor ( $\delta_{H^+}$ ), aumenta la velocidad de transporte de  $H^+$ , aumentando por consiguiente la disolución del vanadio. Levenspiel (1972) y Sohn y Wadsworth (1979) mencionan que "cuando el mecanismo de la difusión controla el proceso, la velocidad de éste es insensible al efecto de la temperatura", tal como se observa para la disolución del vanadio, lo cual corrobora la ausencia del efecto significativo de la temperatura. Dado que el mecanismo de la difusión explica el comportamiento encontrado para los tres efectos sobre el vanadio, puede afirmarse entonces que éste es el mecanismo que efectivamente controla la disolución de vanadio [Levenspiel, 1972; Sohn y Wadsworth, 1979]

En la Tabla 4.5, el níquel incrementa su recuperación en un 6.8%, al aumentar la concentración de ácido de 0.5 M a 1.5 M. Asimismo, el porcentaje de extracción del níquel se incrementa en un 5.2% al aumentar la temperatura de 50 a 90°C. También se observa que los valores de estos dos efectos son del mismo orden de magnitud; no así para la relación sólido-líquido, la cual no presenta un efecto significativo. Esto quizá se explique suponiendo que el mecanismo controlante de la disolución del níquel, es la reacción química. La ecuación que describiría la velocidad de reacción química heterogénea del níquel sería:

$$r_{Ni} = -A_{partícula} k_r C_{H^+_{solución}} \quad (4.2)$$

Esta expresión ilustra que al aumentar la concentración  $C_{H^+_{solución}}$ , aumenta la disolución del níquel, tal como lo evidenció su efecto. De acuerdo a la ecuación de Arrhenius [Levenspiel, 1972], al aumentar la temperatura, aumenta el valor de la constante de velocidad de reacción  $k_r$ ; incrementándose la velocidad de reacción  $r_{Ni}$  y, por lo tanto, la disolución del níquel, explicando el efecto de la temperatura sobre la disolución del níquel. Además, se encontró que un aumento en la relación sólido-líquido, no incrementa la disolución del níquel. Esto también se explica recordando que el aumento de la relación sólido-líquido implica un aumento del volumen del ácido, un incremento de la turbulencia y una disminución del espesor de la capa difusiva. Dado que estos parámetros no influyen en la velocidad de reacción química del níquel (ver ecuación 4.2), es de esperarse que no haya un efecto significativo de la relación sólido-líquido sobre la disolución del níquel.

En relación con el hierro, un aumento en la concentración, la temperatura y la relación sólido-líquido, genera un incremento en la disolución del 16.43 y 12.61 y 5.95%, respectivamente, con un nivel de insignificancia de 4.76. Se observa que los efectos de la concentración



y la temperatura son relativamente del mismo orden, siendo mayor el efecto de la concentración; sin embargo, el valor del efecto de la relación sólido-líquido es tres veces menor que el valor del efecto de la primera. Similarmente, estos resultados se explican suponiendo que la velocidad de disolución del hierro no sólo está controlada por el mecanismo de difusión sino también por la reacción química en la superficie de la partícula. La ecuación que describiría el flux molar de hierro y que involucra los mecanismos de la difusión y de la reacción química en la superficie de la partícula es la ecuación 4.3 [Levenspiel, 1972; Sohn y Wadsworth, 1979]:

$$N_{Fe} = - \frac{C_{H^+ \text{ solución}} - C_{H^+}^*}{\frac{\delta_{H^+}}{D_{H^+ \text{ solución}}} + \frac{1}{k_r Fe}} \quad (4.3)$$

Un aumento en la temperatura, provocaría un incremento en la constante de velocidad de la reacción  $k_r$ , y, por lo tanto, una mayor velocidad de disolución del hierro, análogo al caso del níquel. Similarmente, el efecto de la relación sólido-líquido sobre el hierro, se explica con el mismo razonamiento utilizado para el vanadio.

El efecto de la concentración sobre el índice de selectividad vanadio-níquel no es significativo, ya que el nivel de significancia está por arriba de este valor; es decir, que un aumento de la concentración no mejora ni empeora la separación del vanadio con respecto al níquel. Esto es de esperarse debido a que un aumento en la concentración, genera un aumento, tanto en el porcentaje de recuperación de vanadio como del níquel. En el caso de la temperatura, el valor del efecto es significativo y de signo negativo. Dado que la temperatura no es un parámetro que altere la recuperación del vanadio y, por el contrario, sí aumenta considerablemente la extracción del níquel resulta que la separación del vanadio frente al níquel disminuye al aumentar la temperatura. Respecto a la relación sólido-líquido, dado que el porcentaje de recuperación de vanadio aumenta al incrementar la relación sólido-líquido y la del níquel no se altera, la separación del vanadio con respecto al níquel se ve ligeramente favorecida.

El efecto de la concentración sobre el índice de selectividad vanadio-hierro es casi nulo; es decir, la separación del vanadio del hierro no se afecta significativamente por la concentración de ácido, porque ambas se benefician de un aumento. El efecto de la temperatura es negativo, lo cual es congruente con el efecto nulo de la temperatura sobre la recuperación del vanadio y el aumento de la recuperación del hierro. Finalmente, el efecto de la relación sólido-líquido sobre el índice de selectividad vanadio-hierro resulta en un valor significativo, ligeramente positivo. Esto es porque los dos metales se extraen al aumentar el volumen del ácido en el sistema; sin embargo, este aumento repercute más en el vanadio que en el níquel, siendo la separación del vanadio-hierro ligeramente beneficiada.

Los efectos encontrados mediante el diseño factorial de la lixiviación ácida generaron información relevante que ayuda a dilucidar los posibles mecanismos controlantes en el proceso de la lixiviación. Así, se propone que la velocidad de disolución del vanadio se encuentra controlada por el mecanismo de difusión; el níquel, por reacción química en la superficie de la partícula y, finalmente, el hierro se encuentra controlado por los dos mecanismos antes mencionados.

Para extraer el vanadio, se sugiere emplear concentraciones y relaciones sólido-líquido altas y temperaturas bajas, ya que estas condiciones de lixiviación favorecen su recuperación. Manteniendo el sistema de lixiviación en esas condiciones, se esperaría que el níquel y el hierro se disolvieran pero en menor cantidad que la obtenida; ya que sólo la concentración favorece la disolución de níquel bajo las condiciones arriba mencionadas y la relación sólido-líquido y la concentración benefician la recuperación del hierro. Con base en esta información,

puede decirse que las condiciones óptimas para obtener la máxima recuperación del vanadio mediante lixiviación ácida son: Una concentración de ácido sulfúrico 1.5 M, una temperatura de 50°C y una relación sólido-líquido de 1:10. Es claro que esta lixiviación es poco selectiva; es decir, varios metales presentes en las escorias se lixivian junto con el vanadio lo cual consume una cantidad innecesaria de ácido.

La Figura A 1 de la página 65 muestra el difractograma de los residuos de la corrida ocho de la lixiviación ácida. Los compuestos encontrados fueron:  $Ni_2FeV_3O_{11}$ ,  $NiV_3O_8$  y  $NaV_6O_{15}$ . Estos compuestos contienen principalmente vanadio y níquel combinados con el oxígeno. Su presencia sugiere que estos compuestos son estables bajo esas condiciones de lixiviación y que requerirán condiciones más intensas y, por lo tanto, menos selectivas para su disolución.

### 4.3 Lixiviación alcalina

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la prueba preliminar y factorialmente diseñadas empleando hidróxido de sodio.

#### 4.3.1 Prueba preliminar

La prueba preliminar que se llevó a cabo fue la selección de los tamaños de partícula de la escoria, información con la cual se desarrollaron las pruebas factorialmente diseñadas. La Figura 4.7 de la página 41 presenta el porcentaje de extracción de vanadio, níquel y hierro en relación con el tamaño de partícula bajo las condiciones y procedimientos citados en la página 21.

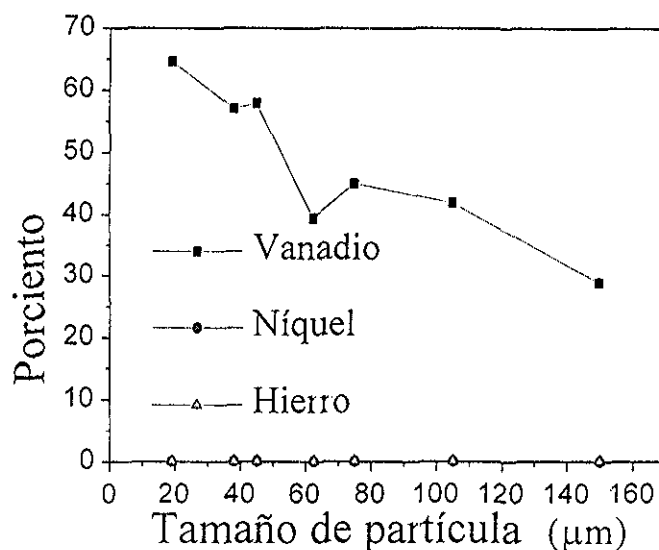


Figura 4.7: Efecto del tamaño de partícula sobre el porcentaje de recuperación del V, Ni y Fe durante la lixiviación alcalina

En esta figura se observa que la disolución del vanadio se incrementa a tamaños de partícula menores. Como ya se mencionó antes, los tamaños menores dan mayores áreas superficiales totales y, por lo tanto, una mayor lixiviación. Por lo anterior, se establece

un tamaño de partícula de escoria menores a  $38 \mu m$  para la realización de las lixiviaciones factoriales. Las curvas del níquel y del hierro son semejantes en cuanto a su comportamiento y se encuentran en un orden de magnitud 0 a 0.1%. Ambos, el níquel y el hierro, son insolubles en medios básicos [Tsai y Tsai, 1998] por lo que sólo se disuelven en pequeñísimas cantidades en la lixiviación alcalina.

### 4.3.2 Pruebas factorialmente diseñadas

A continuación se presentan los resultados de las corridas del diseño factorial utilizado para la lixiviación alcalina. La Tabla C.1 de la página 76 del apéndice C muestra los porcentajes de extracción de las variables dependientes (vanadio, hierro y níquel), así como los índices de selectividad vanadio-níquel y vanadio-hierro de las corridas de la lixiviación alcalina obtenidas bajo las condiciones descritas en la Tabla 3.2 de la página 23 del capítulo tres. A partir de esta tabla y de los procedimientos dados en la página 20, se calcularon los efectos y niveles de significancia con los cuales se construyó la Tabla 4.6, la cual muestra los resultados del análisis estadístico de los experimentos, en donde se incluyen los efectos que tienen las variables independientes sobre las dependientes, así como el nivel de significancia.

Tabla 4.6: Efectos de la concentración, temperatura y relación sólido-líquido sobre la lixiviación alcalina.

Efecto	Concentración	Temperatura	Relación sólido-líquido	Nivel de significancia
Vanadio	14.85	20.32	29.3	1.42
Níquel	0.01	0	0	0
Hierro	0.02	0.01	0.03	0
$I_{V-Fe}$	9.11	50.73	45.17	6.3
$I_{V-Ni}$	5.11	33.91	17.75	4.44

El efecto de aumentar la concentración (de 0.5 a 2 M) de hidróxido de sodio, incrementa significativamente la extracción del vanadio en alrededor de 15%. El uso de temperatura elevada produce también un efecto significativo sobre la extracción del vanadio. El aumento de la relación sólido-líquido de (1:4 a 1:10), aumenta significativamente la recuperación de vanadio, hasta un 29.3%. También se observa que el efecto de la relación sólido-líquido es mayor que el de la temperatura y casi el doble que el de la concentración. Esto puede explicarse suponiendo que los mecanismos que probablemente controlan la velocidad de disolución del vanadio son: a) El mecanismo de difusión de los  $OH^-$  desde el seno de la solución hacia la superficie de la partícula (o de la difusión del vanadio disuelto desde la superficie hacia el seno de la solución) y b) El mecanismo de la reacción química en la superficie de la partícula actuando en serie, siguiendo una ecuación similar a la 4.3 de la página 40. Como se ve en la ecuación 4.3, un aumento de la concentración del hidróxido de sodio ( $C_{OH^-}$  solución), resultaría en una mayor velocidad de disolución del vanadio, porque habría un mayor flujo de iones  $OH^-$ . Para aumentar la relación sólido-líquido se incrementó el volumen de hidróxido de sodio adicionado al reactor. Este aumento de volumen cambió el patrón de agitación del sistema, provocando una mayor turbulencia. También, se sabe que al aumentar la turbulencia disminuye el espesor de la capa límite líquida difusiva  $\delta$  alrededor de las partículas. Como se ve en la misma ecuación, disminuyendo  $\delta$ , aumenta la velocidad de transporte de  $OH^-$ , aumentando por consiguiente la disolución del vanadio. Al aumentar

la temperatura, de acuerdo a la ecuación de Arrhenius [Levenspiel, 1972], aumenta el valor de la constante de velocidad de reacción  $k_r$ , incrementándose la velocidad de reacción y, por lo tanto, la disolución del vanadio como se ve a partir de la ecuación 4.3. Esto explica el efecto de la temperatura sobre la disolución del vanadio. Dado que los valores de los tres efectos se pudieron explicar suponiendo que la velocidad de disolución del vanadio está controlada por los mecanismos de difusión y reacción química superficial, entonces se puede afirmar que efectivamente la disolución del vanadio en medio alcalino está controlada por estos mecanismos.

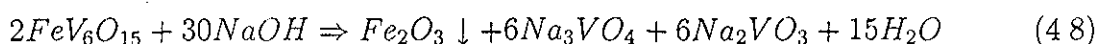
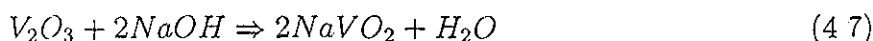
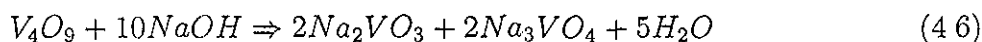
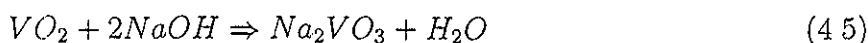
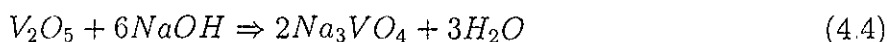
Dado que los efectos de la concentración, temperatura y relación sólido-líquido sobre el níquel y el hierro son prácticamente cero, no es necesario explicarlos.

Los índices de selectividad V-Ni y V-Fe son altos; es decir se logra una buena separación del vanadio frente al níquel y frente al hierro; ya que las recuperaciones de estos últimos son casi de cero. Comparando los índices de selectividad de las lixiviaciones ácidas y alcalinas en las Tablas 4.5 y 4.6 se ve que las lixiviaciones alcalinas son más selectivas que las ácidas.

Con base en esta información las condiciones óptimas para obtener la máxima recuperación del vanadio en la lixiviación alcalina son: Concentración de hidróxido de sodio 2 M, temperatura de 90°C y relación sólido-líquido de 1:10.

La Figura A.2 de la página 66 muestra el difractograma de los residuos de la lixiviación alcalina de la corrida ocho. Los compuestos encontrados por difracción fueron:  $Ni_2FeV_3O_{11}$ ,  $Ni_3(VO_4)_2$  y  $Cu_0.4V_2O_5$ , los cuales contienen principalmente vanadio, níquel y hierro combinados con el oxígeno. La presencia de estos compuestos en los residuos sugiere que ellos han resistido la lixiviación alcalina. Dado que el compuesto  $Ni_2FeV_3O_{11}$  se encontró presente, tanto en la fracción magnética como en los residuos de las lixiviaciones ácidas y alcalinas, es evidente que este óxido es altamente resistente a la lixiviación y que limitará la recuperación de vanadio, níquel y hierro.

Con base en los resultados mostrados en este capítulo, la lixiviación alcalina resulta ser la más selectiva. Por lo tanto, es interesante especular cuáles son las especies que posiblemente se encuentren en solución. Tomando en cuenta la composición mineralógica y la estabilidad de las especies de vanadio, las posibles reacciones que ocurrieron en la lixiviación alcalina son:



Estas reacciones sugieren que las principales especies de vanadio en solución alcalina son:  $VO_4^{3-}$ ,  $VO_3^{2-}$ ,  $VO_2^-$ ; es decir, vanadio en sus estados de oxidación 5+, 4+ y 3+. Dado que los experimentos se llevaron a cabo en condiciones ambientales, es decir, condiciones oxidantes, probablemente se tiene principalmente vanadio 5+ y 4+ y muy poco vanadio 3+.

## 4.4 Tostación-lixiviación

Otra alternativa del tratamiento de estos residuos, además de los procesos hidrometalúrgicos empleados como la lixiviación alcalina y ácida, es la tostación-lixiviación con agua. En este proceso se busca principalmente convertir los compuestos del vanadio en vanadatos de sodio solubles en agua, mediante la reacción de la escoria con reactivos fundentes tales como los carbonatos de sodio y potasio o el cloruro de sodio. Una vez que se ha realizado la fusión, la mezcla se hace reaccionar con agua para disolver los solubles.

La Tabla 4.7 muestra los porcentajes de masa recuperada, extracción del vanadio (respecto a la masa inicial de escoria) e insolubles en función del tiempo obtenido por medio de la tostación con carbonatos y lixiviación con agua.

Tabla 4.7: Porcentajes de recuperación del vanadio mediante la tostación-lixiviación en función del tiempo

Corrida	Tiempo	Masa recuperada después de la tostación	Vanadio disuelto	Insolubles
	( <i>min.</i> )	%	%	%
1	20	52.23	66.31	4.16
2	40	67.06	86.38	4.89
3	80	64.00	78.72	5.53
4	160	62.97	77.43	5.15

Dado que en el proceso de tostación los carbonatos se descomponen a altas temperaturas en dióxido de carbono y los óxidos respectivos, hay una disminución en la masa total, la cual se muestra en la columna denominada "Masa recuperada después de la tostación en (%)". Se observa que la masa recuperada aumenta y posteriormente disminuye con el tiempo de tostación. El porcentaje de pérdidas de masa va de 33 al 48%. Estas pérdidas de masa pueden provenir de pérdidas material tostado y/o dióxido de carbono. El cálculo de pérdidas teóricas atribuidas al dióxido de carbono corresponden a un 32.8%, por lo que las pérdidas netas de material tostado son del orden de 1 a 16%. Estas pérdidas producen un error en los porcentajes de vanadio disuelto correspondientes, por lo que los porcentajes de recuperación del vanadio reales podrían ser mayores a los reportados en esta tabla.

En la Tabla 4.7 también se puede ver que los porcentajes de extracción de vanadio son superiores a 66% para todos los tiempos. Esto sugiere que se pueden realizar tostaciones con tiempos tan bajos como 20 *min* y obtener elevadas recuperaciones. El mínimo de 13% del vanadio que no se extrajo a ningún tiempo, probablemente se debió a la formación de "bronzes", los cuales se forman con tiempos de fusión prolongados [Goddard y Fox, 1981]. Quizá esto ocurrió en las corridas 3 y 4, probablemente con la formación de hexa y ortovanadatos de sodio, los cuales son insolubles en agua, limitándose así la recuperación de vanadio. Otra posible razón por la cual no se obtienen recuperaciones aún mayores puede deberse a que los carbonatos empleados como fundentes no son selectivos, ya que ellos reaccionan formando compuestos de sodio y/o potasio con la sílice, el fósforo y/o la alúmina de la escoria; los cuales disminuyen la recuperación del vanadio, debido a que son reacciones laterales improductivas. La baja recuperación de vanadio también podría deberse a la presencia del material silicoso, la cual es indeseable debido a que éste puede formar silicatos de  $Fe - Na$  de bajo punto de fusión, como la acmita ( $Na_2O - Fe_2O_3 - 4SiO_2$ ), la cual acepta los vanadatos de sodio en su estructura formando soluciones sólidas y, además,

es insoluble en agua. Además, el rendimiento decrece si el contenido de sílice está entre 2.5 - 3.5, ya que ésta reacciona con la sodia ( $Na_2O$ ) consumiendo sodio [Goddard y Fox, 1981] y éste pudo ser el caso, ya que el contenido de  $SiO_2$  en la escoria es de 12% por lo menos

Los materiales insolubles son el porcentaje de masa que quedó después de la lixiviación en agua respecto a la cantidad de masa tostada sujeta a la lixiviación y su determinación se realizó según se cita en la página 25. En la Tabla 4.7 se aprecia que alrededor del 5% del material lixiviado fue insoluble. Probablemente este material insoluble esté formado por los compuestos llamados "bronzes" por Goddard y Fox (1981) y que no se disolvieron con el material fundente. Los llamados "bronzes" son compuestos insolubles en agua con una relación molar de sodio a vanadio menor a uno.

Los materiales insolubles se estudiaron por MEB y se encontraron partículas con composiciones equivalentes a óxido de silicio  $SiO_2$  (24 - 30 %), alúmina  $Al_2O_3$  (18 - 19.5 %), óxido de níquel  $NiO$  (13 - 15.30 %), óxido de hierro  $Fe_2O_3$  (11 - 14 %), óxido de sodio  $Na_2O$  (5 - 7 %) y pentóxido de vanadio  $V_2O_5$  1.5 %. Es evidente que estos materiales insolubles están constituidos principalmente por compuestos indeseables en la solución lixiviada. El bajo contenido de vanadio en los materiales insolubles corrobora las altas recuperaciones indicadas en la Tabla 4.7. La Fotografía D.4 de la página 79 del Apéndice D muestra la morfología de las partículas insolubles de la corrida uno, en la cual se observan partículas menores a 50  $\mu m$ . También se observan algunas partículas brillosas que contienen vanadio y las grises dieron evidencia de óxidos de aluminio, hierro y níquel. El difractograma correspondiente a los materiales insolubles de la corrida uno de la tostación-lixiviación se da en la Figura A.3 de la página 66 del Apéndice A. Por esta técnica se encontraron además los siguientes compuestos:  $NiO$ ,  $K_2O$  y  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ . Este análisis también sustenta las observaciones obtenidas por microscopía electrónica de barrido, en cuanto a composición química.

## 4.5 Lixiviaciones sucesivas

En esta sección se presentan los porcentajes de recuperación de vanadio, níquel y hierro de las lixiviaciones ácidas y alcalinas en dos etapas

### 4.5.1 Lixiviaciones con el mismo agente lixivante

En la Tabla 4.8 se muestran los porcentajes de extracción de vanadio, de níquel y de hierro de la lixiviación alcalina-alcalina y de la lixiviación ácida-ácida

En la Tabla 4.8 se observa que se logra una alta recuperación del vanadio para la lixiviación alcalina-alcalina, haciendo un total de 76.18%. En esta lixiviación se observa que el porcentaje de otros elementos tales como el hierro y el níquel son bajos, del orden de 0.4%, lo cual es muy conveniente para la etapa de precipitación. Estos metales no son solubles, aunque una pequeña parte sí logra solubilizarse.

La Fotografía D.5 de la página 80 muestra las partículas de insolubles obtenidas después de la lixiviación alcalina-alcalina. Se identificaron partículas de tipo angular y de tipo amorfo con superficie irregular. Con base en el análisis químico y de la morfología observada para las partículas angulares que aparecen en mayor proporción, se presume que se trata de sílice. El tamaño de las partículas es menor de 38  $\mu m$ . Además, se observaron evidencias de algunas partículas adheridas entre sí y otras presentan inclusiones

Tabla 4 8: Porcentajes de recuperación de V, Ni y Fe de las lixiviaciones sucesivas con el mismo medio lixivante

	Vanadio %	Níquel %	Hierro %
alcalina	69.76	0.36	0.072
alcalina	6.42	0.037	0.14
<b>Total</b>	<b>76.18</b>	<b>0.397</b>	<b>0.212</b>
ácida	34.71	6.68	45.04
ácida	25.01	13.2	29.06
<b>Total</b>	<b>59.72</b>	<b>19.88</b>	<b>74.1</b>

Por difracción de rayos X se encontró que el compuesto predominante fue:  $Ni_2FeV_3O_{11}$ . Este compuesto es uno de los encontrados en el difractograma de los residuos de la fracción magnética y las lixiviaciones factoriales ácidas y alcalinas, todo lo cual sugiere que este compuesto es sumamente estable.

En relación a la lixiviación ácida-ácida y como se ve en la Tabla 4.8, para ambas etapas la recuperación es baja, del orden de 35% haciendo un total del 70%; además, se recupera alrededor del 85% de hierro y 25% de níquel, lo cual es indeseable. Se sabe que en procesos hidrometalúrgicos donde se emplea el ácido sulfúrico, también ocurre coextracción de varios metales; ya que éstos reaccionan con el sulfúrico.

La Fotografía D.6 de la página 80 tomada a 1300 X, muestra las partículas insolubles obtenidas después de la lixiviación ácida-ácida. Se identificaron partículas de tipo angular con una distribución heterogénea de tamaños. Las partículas angulares corresponden a compuestos de Si y V principalmente. Se observan partículas con un tamaño de aproximadamente 40  $\mu m$  y muy pequeñas por abajo de 10  $\mu m$ . Presentan estructura cristalina y se aprecian algunas placas paralelepípedas.

El compuesto que se identificó por difracción de rayos X fue  $VOSO_4 \cdot H_2O$ . Esto indica que no hay una presencia significativa de metales como níquel y hierro, los cuales probablemente se han integrado en la fase líquida durante la lixiviación; esto corrobora las altas recuperaciones de estos metales.

Comparando los dos tipos de lixiviación, tanto ácida como alcalina en dos etapas, se ve que la que ofrece mejores rendimientos de extracción es la alcalina-alcalina, además de tener la ventaja de ser selectiva en cuanto al vanadio.

#### 4.5.2 Lixiviaciones cambiando el agente lixivante

La Tabla 4.9 muestra los porcentajes de extracción de vanadio, hierro y níquel obtenidos mediante lixiviación alcalina-ácida y lixiviación ácida-alcalina.

En la Tabla 4.9 se observa que en la segunda etapa de la lixiviación alcalina-ácida, la recuperación del V es de 12%, esto resulta congruente ya que en la primera etapa se extrajo casi el 70%, y además se tienen extracciones considerables de otros metales como el hierro (45%) y níquel (15%), lo cual es poco deseable. En la Fotografía D.7 de la página 81 se muestra la morfología de las partículas obtenidas después de la lixiviación alcalina-ácida. En este residuo se encuentran tamaños de partícula menores a 10  $\mu m$  y mayores a 30  $\mu m$ . Se observa la desaparición de fases, es decir la disolución de éstas (caries) y hay presencia de fracturas en algunas partículas. Los compuestos identificados por difracción de rayos X

Tabla 4.9: Porcentajes de recuperación de V, Ni y Fe de las lixiviaciones sucesivas con diferente medio lixivante

	Vanadio %	Níquel %	Hierro %
alcalina	69.76	0.362	0.072
ácida	11.69	14.68	45.42
<b>Total</b>	<b>81.45</b>	<b>15.04</b>	<b>45.5</b>
ácida	34.71	6.68	45.04
alcalina	48.8	0.035	0.009
<b>Total</b>	<b>83.51</b>	<b>6.71</b>	<b>45.05</b>

fueron:  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  y  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , lo cual indica que hay menos del 16% de otros metales como el hierro, níquel y vanadio en el residuo de la lixiviación alcalina-ácida y que estas especies existen en la escoria.

Con respecto a la lixiviación **ácida-alcalina**, el porcentaje de recuperación es mucho mayor en la segunda etapa que en la primera y es del orden del 49%. La extracción de otros metales no deseables es de 45% para el hierro y de 7% para el níquel. En esta lixiviación la recuperación global del vanadio es de 84%, lo cual puede ser satisfactorio. La Fotografía D 8 de la página 81 muestra las partículas insolubles durante la lixiviación **ácida-alcalina**. Se observan partículas de tamaño  $10 \mu m$  y otras mucho menores a este tamaño. Se presentan partículas en forma de aguja, algunas cristalinas y algunas fases ortorrómbicas. Los compuestos identificados por difracción de rayos X en la lixiviación **ácida-alcalina** fueron:  $VO_2$ ,  $V_4O_9$ ,  $V_2O_3$ ,  $Ni_2FeV_3O_{11}$  y  $Fe_{0.33}V_2O_5$ . Estos compuestos revelan que el V ocurre en la escoria con distintos estados de oxidación, 4+, 5+ y 3+ y que existen compuestos de vanadio con hierro y níquel resistentes a una doble lixiviación.

Comparando ambas lixiviaciones, es decir alcalina-ácida con **ácida-alcalina**, la que ofrece más altos rendimientos de vanadio y los más bajos de hierro y níquel es la **ácida-alcalina**, excepto por el hierro que es prácticamente del mismo orden para las dos lixiviaciones, alcalina-ácida y **ácida-alcalina**.

## 4.6 Precipitación

A continuación se presentan los resultados de la precipitación del vanadio a partir de una solución proveniente de la lixiviación alcalina con una concentración inicial de vanadio de  $10.6 g/L$ . La precipitación se llevó a cabo utilizando ácido clorhídrico o ácido sulfúrico para bajar el pH y las sales de amonio como cloruro de amonio o sulfato de amonio para tratar de obtener el vanadato de amonio como precipitado, según se describe en los procedimientos de la página 27. Cabe mencionar que el orden de adición es importante ya que produce cambios en el tipo y cantidad de precipitado.

### 4.6.1 Precipitación con ácido clorhídrico y cloruro de amonio

En esta sección se muestran las gráficas, las posibles ecuaciones químicas y los difractogramas correspondientes a la precipitación primero con ácido clorhídrico y después con cloruro de amonio con un intervalo de pH de 14 a 12.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



En la Figura 4.8 se muestra la conductividad y pH en función de  $\Phi$ , que es la relación de moles de  $HCl$  adicionado a las moles de  $V$  iniciales en la solución.

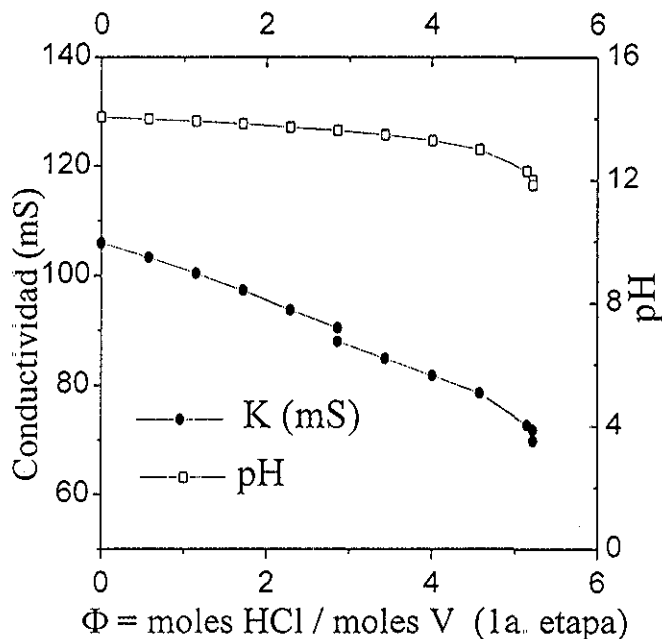
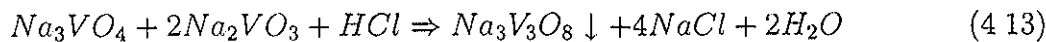
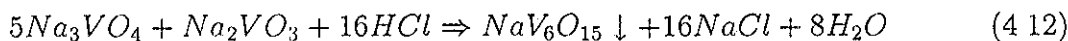
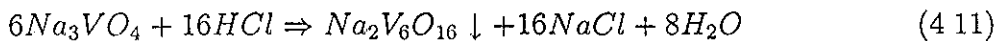
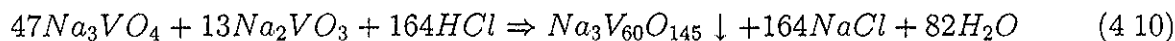
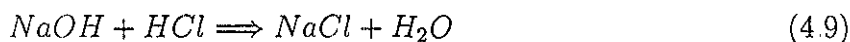
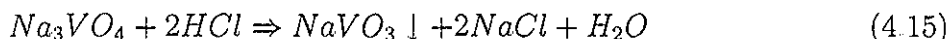
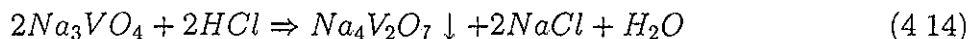


Figura 4.8: Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de  $HCl$  adicionado a  $V$  inicial ( $\Phi$ )

En la Figura 4.8 se observa que conforme aumenta  $\Phi$ , la conductividad y el pH disminuyen: En un intervalo de  $\Phi$  de 3.5 a 4 y pH entre 13 y 13.5, se observa un cambio de pendiente en la curva de pH. Para la conductividad el cambio de pendiente se dio en  $\Phi$  de 4.5 y pH de 4.5. Además, se observó que la precipitación inició a una  $\Phi$  de 4.007 y un pH de 13.28; el precipitado es de color anaranjado. Los compuestos identificados en esta precipitación son:  $NaVO_3$ ,  $Na_4V_2O_7$ ,  $NaV_6O_{15}$ ,  $Na_{0.6}V_{12}O_{29}(Na_3V_{60}O_{145})$ ,  $Na_3V_3O_8$ ,  $NaV_6O_{16}$  y  $Na_{0.33}V_{0.33}V_{1.67}O_5(NaV_6O_{15})$  y se muestran en el difractograma de la Figura A 4 de la página 67. Con base en esta información y las especies presentes en la solución alcalina descritas en la página 43, las posibles reacciones químicas que tuvieron lugar al adicionar  $HCl$  fueron:

TESIS CON FALLA DE ORIGEN





En las ecuaciones químicas 4.10 a la 4.15 se observa una disminución del número total de cargas en solución, lo cual explica que la conductividad haya disminuido. Estas reacciones de neutralización también explican porqué disminuye el pH, ya que la solución pierde a los vanadatos básicos y al ión  $OH^-$ .

En la Figura 4.9 se muestra la conductividad y el pH de la misma solución en función de  $\Phi'$ , ahora la relación de moles de  $NH_4Cl$  adicionado a las moles de  $V$  iniciales en la solución. Esta solución proviene del experimento anterior, a la cual se añadió  $HCl$  hasta un pH aproximadamente de 12. En esta etapa del experimento se adicionó  $NH_4Cl$  a las mismas aguas madres hasta un pH de 8.5.

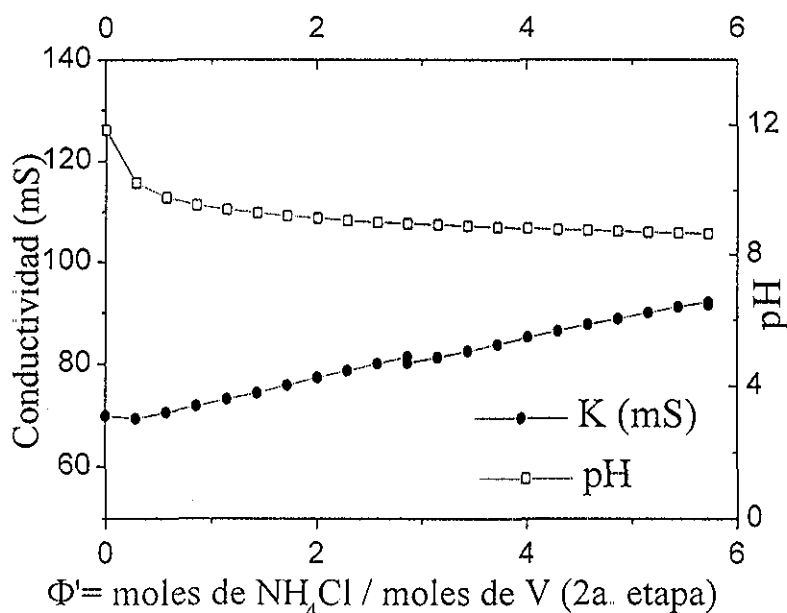
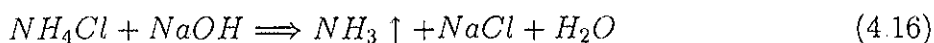
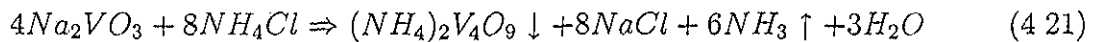
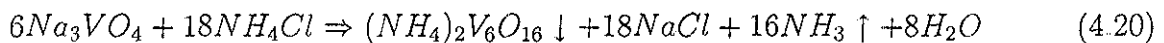
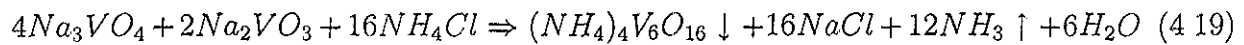
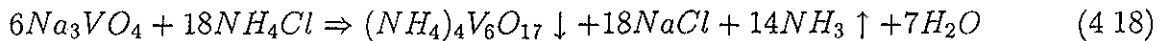
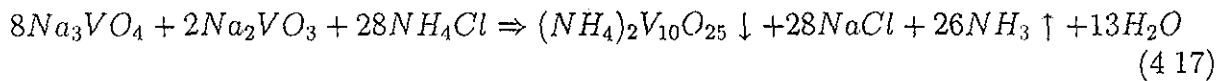


Figura 4.9: Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de  $NH_4Cl$  adicionado a  $V$  inicial ( $\Phi'$ )

En la Figura 4.9, se observa que conforme aumenta  $\Phi'$  la conductividad aumenta y el pH disminuye. Se observó también que la precipitación inició en un pH de 9.06 y a una  $\Phi'$  de 2.29. El precipitado es de color naranja muy intenso y los compuestos identificados son:  $(NH_4)_2V_{10}O_{25}$ ,  $(NH_4)_4V_6O_{17}$ ,  $(NH_4)_4V_6O_{16}$ ,  $(NH_4)_2V_6O_{16}$ ,  $(NH_4)_2V_4O_9$ ,  $Na_2V_6O_{16}$ ,  $Na_{0.56}V_2O_5(Na_5V_{18}O_{45})$  y  $Na_{0.6}V_{12}O_{29}(Na_3V_{60}O_{145})$ , los cuales se identificaron en el difractograma de la Figura A.5 de la página 67. Con base en esta información, las reacciones químicas que pudieron haber ocurrido a  $pH > 9.25$  son:





Las reacciones que involucran a los vanadatos de sodio, también encontrados en esta precipitación, se dieron al inicio de la página 48. En todas estas reacciones químicas no se observa un aumento en las cargas en solución; sin embargo, hay un aumento en la conductividad que probablemente se deba a que la conductividad del  $NaCl$  es superior a la de los vanadatos. Dado que el  $NH_4^+$  está actuando en estas reacciones como ácido, cediendo un protón y neutralizando a los vanadatos básicos, es de esperarse que disminuya el pH de la solución.

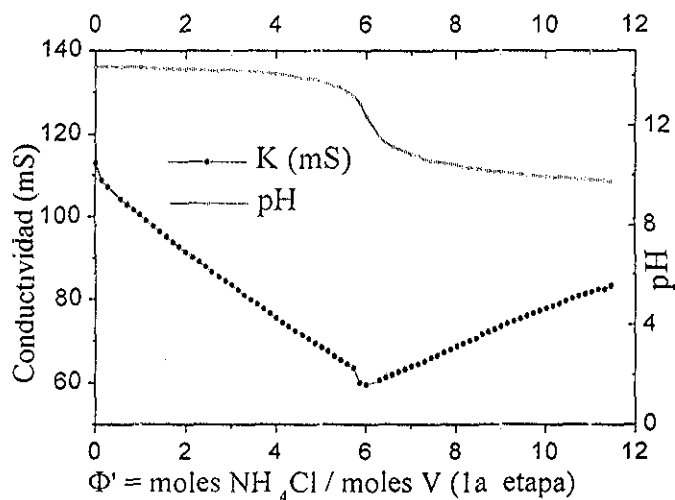


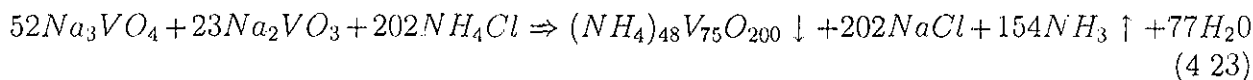
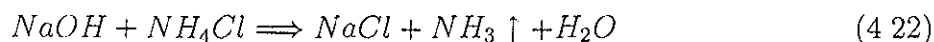
Figura 4.10: Variación de la conductividad y el pH en función de la relación molar de  $NH_4Cl$  adicionado a  $V$  inicial ( $\Phi'$ )

#### 4.6.2 Precipitación con cloruro de amonio y ácido clorhídrico

En esta sección se muestran las gráficas, las posibles ecuaciones químicas y los difractogramas correspondientes a la precipitación primero con la adición de cloruro de amonio y posteriormente ácido clorhídrico empleando un intervalo de pH de 14 a 12.

A diferencia de la precipitación anterior, en ésta primero se añadió la sal y después el ácido a las aguas madres de la lixiviación alcalina. En la Figura 4.10 se muestra la conductividad y pH de la solución en función de la relación de moles de  $NH_4Cl$  adicionado a las moles de  $V$  iniciales en la solución ( $\Phi'$ ).

En la Figura se observa que conforme aumenta  $\Phi'$ , la conductividad eléctrica y el pH disminuyen hasta una  $\Phi'$  de 6.011. A partir de ese valor de  $\Phi'$ , la conductividad sigue aumentando conforme se va añadiendo la sal. La precipitación inició en un pH de 13.74 y una  $\Phi'$  de 5. El precipitado es de color blanco. De acuerdo con el difractograma del precipitado, mostrado en la Figura A 6 de la página 68, se ve que el compuesto formado en la precipitación es  $(NH_4)_{1.92}V_3O_8$ , reescrito como  $(NH_4)_{48}V_{75}O_{200}$ . Por lo que las posibles reacciones químicas que se llevaron a cabo al adicionar  $NH_4Cl$  fueron:



Estas reacciones químicas probablemente ocurrieron de manera paralela. La reacción 4.22 es una neutralización en la cual se observa que hay una disminución de la conductividad porque el  $NaOH$  y el  $NH_4Cl$  son más conductores que el  $NaCl$ . El precipitado aparece y, posteriormente, la conductividad empieza a incrementarse, debido al exceso de sal adicionada.

Posteriormente, se investigó el efecto de agregar ácido clorhídrico a la misma solución sobre la conductividad y el pH. En la Figura 4.11 se muestra la conductividad y pH en función de  $\Phi$  (relación de moles de  $HCl$  adicionado a las moles de  $V$  iniciales en la solución).

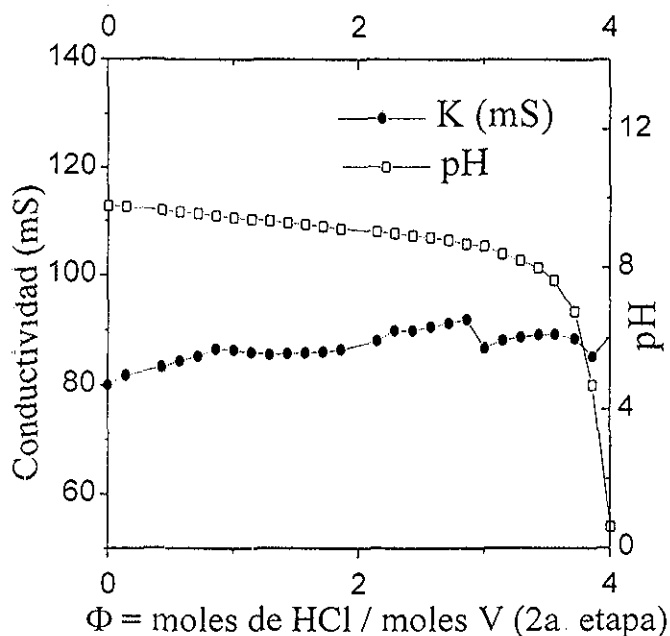


Figura 4.11: Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de  $HCl$  adicionado a  $V$  inicial ( $\Phi$ )

En la Figura 4.11 se observa que conforme aumenta  $\Phi$ , el pH disminuye y la conductividad varía. La precipitación inició en un pH de 9.42 y a una  $\Phi$  de 1.002. La solución alcalina pasó de incolora transparente a amarillo conforme se fue añadiendo el ácido clorhídrico, posteriormente a naranja, el cual fue aumentando su intensidad hasta que se comenzó a notar la presencia de grumos de color naranja intenso en un intervalo de pH de 9 a 8. Conforme se continuó añadiendo  $HCl$  el precipitado empezó a desaparecer en el intervalo de pH 7.5 a 6.5 y hasta su total disolución.

Para investigar esta disolución se agregó  $NH_4OH$  a esta misma solución y el pH volvió a ser de 8. En la Figura 4.12 se muestra la conductividad eléctrica y pH en función de  $\Phi''$ , la cual ahora define la relación de moles de  $NH_4OH$  adicionado a las moles de  $V$  iniciales en la solución.

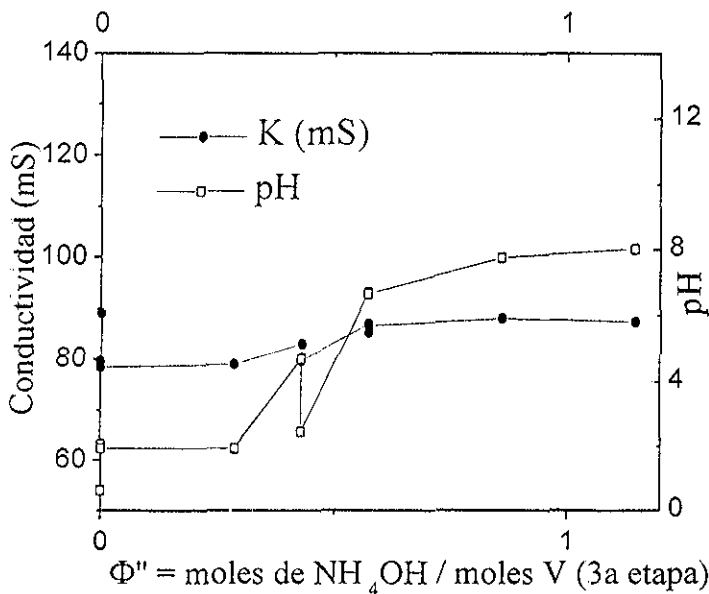
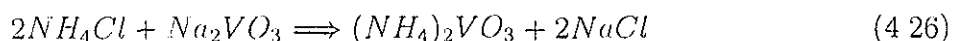
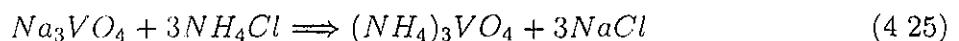
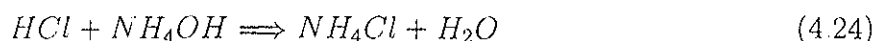
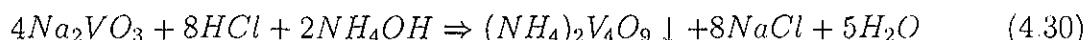
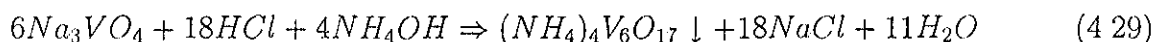
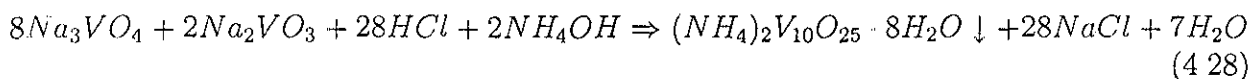
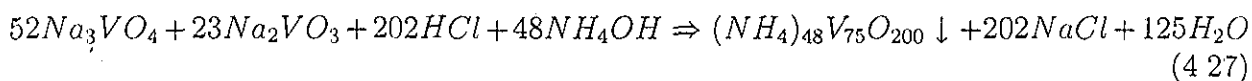


Figura 4.12: Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de  $NH_4OH$  adicionado a  $V$  inicial ( $\Phi''$ )

En la Figura 4.12, se observa que conforme  $\Phi''$  aumenta, el pH y la conductividad incrementan. La precipitación inició luego de añadir el primer mililitro de hidróxido de amonio; es decir a un pH de 2.96 y una  $\Phi$  de 0.2. Se continuó agregando  $NH_4OH$  hasta que el pH se incrementó hasta 8. La solución pasó de naranja nítido a amarillo y se tornó en una suspensión de color amarillo intenso. El difractograma de la Figura A.7 de la página 68 correspondiente a este precipitado muestra que los compuestos formados en esta precipitación fueron:  $(NH_4)_{1.92}V_3O_8 \cdot ((NH_4)_{48}V_{75}O_{200})$ ,  $(NH_4)_2V_{10}O_{25} \cdot 8H_2O$ ,  $(NH_4)_4V_6O_{17}$  y  $(NH_4)_2V_4O_9$ . Por lo tanto, las posibles reacciones que se llevaron a cabo en este intervalo de pH fueron:





Con estas reacciones químicas se explica el aumento en el pH, atribuible a la neutralización del HCl y a la adición de una base. Sin embargo, el ligero aumento de la conductividad quizá sólo se explique por la formación de NaCl, sustancia compuesta de iones de mayor conductividad que el HCl.

Posteriormente, se volvió a adicionar HCl a la solución anterior hasta bajar el valor de pH a 1. En la Figura 4.13 se muestra la conductividad eléctrica y el pH en función de la relación de moles de HCl adicionado a las moles de V iniciales en la solución, denominada  $\Phi$ .

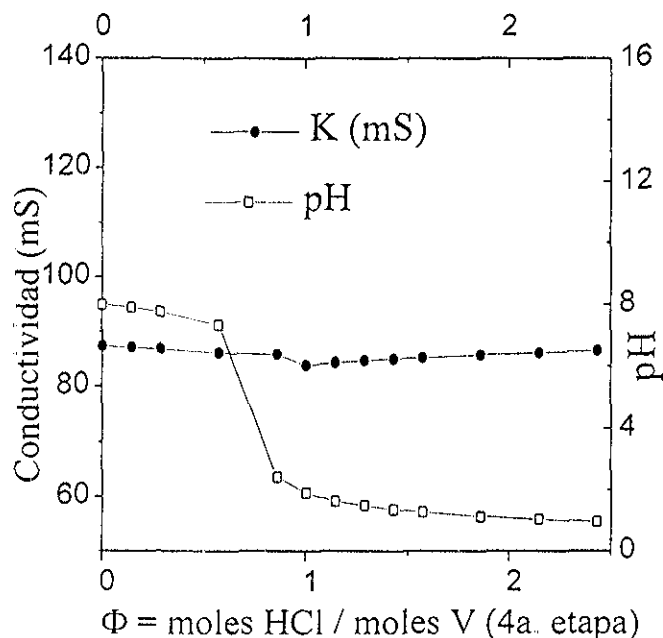


Figura 4.13: Variación de la conductividad y el pH en función de  $\Phi$ , relación de moles de HCl / moles de V de la lixiviación alcalina

En la Figura 4.13, se observa que conforme se adicionó HCl, el pH disminuye y la conductividad eléctrica permanece casi constante, con un muy ligero descenso. El precipitado se formó a un pH de 8, es decir, al haber adicionado las primeras gotas de HCl. El difractograma de la Figura A.8 de la página 69 correspondiente a esta precipitación muestra que

el compuesto probablemente formado fue:  $(NH_4)_2V_{10}O_{25} \cdot 8H_2O$ . La reacción que posiblemente tuvo lugar es la descrita en la ecuación 4 28 de la página 53, ya que ésta predice una disminución en el pH y la conductividad de la solución

### 4.6.3 Precipitación con ácido sulfúrico y sulfato de amonio

En esta sección se muestran las gráficas, las posibles reacciones químicas y los difractogramas correspondientes a la precipitación, primero con ácido sulfúrico, seguido de sulfato de amonio, bajo un intervalo de pH de 14 a 12. Es importante mencionar que el orden de adición de las sustancias es como sigue, primero el ácido sulfúrico y, posteriormente, el sulfato de amonio.

En la Figura 4 14 se muestra la conductividad eléctrica y el pH en función de la relación de moles de  $H_2SO_4$  adicionados a las moles de  $V$  iniciales en la solución.

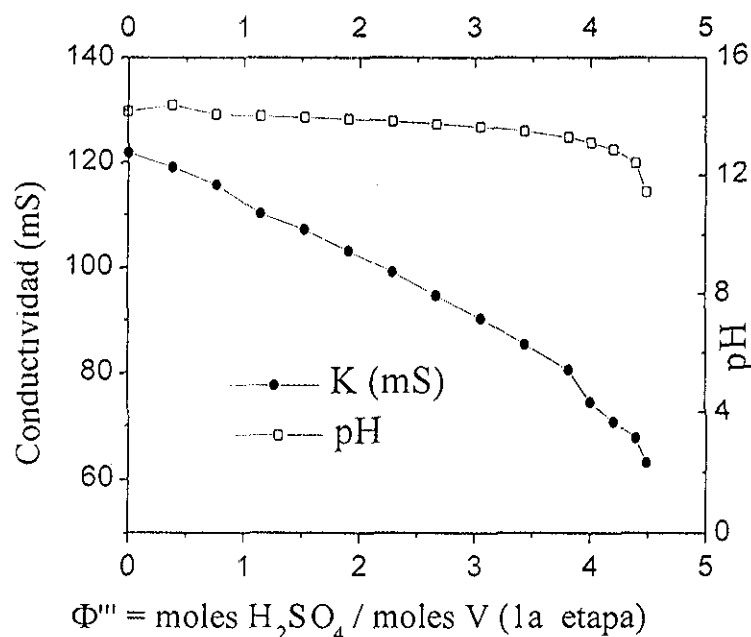
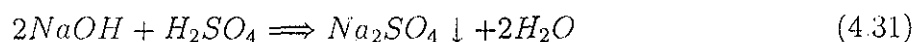


Figura 4 14: Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de  $H_2SO_4$  adicionado a  $V$  inicial ( $\Phi'''$ )

El precipitado inició su aparición a un pH de 13 28 y una  $\Phi'''$  de 3 8. El precipitado fue de color blanco y su difractograma se muestra en la Figura A 9 de la página 69. El compuesto identificado en esta precipitación fue  $Na_2SO_4$ . Por lo tanto la posible reacción química que tuvo lugar fue:



La misma solución se sometió a una precipitación posterior con sulfato de amonio. En la Figura 4 15 se muestra la conductividad y el pH en función de  $\Phi^{IV}$ , relación de moles de  $(NH_4)_2SO_4$  adicionado a las moles iniciales de  $V$  en la solución.

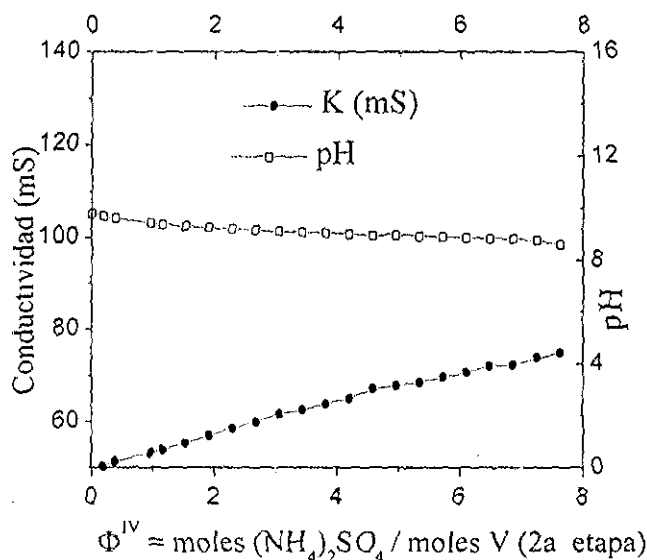
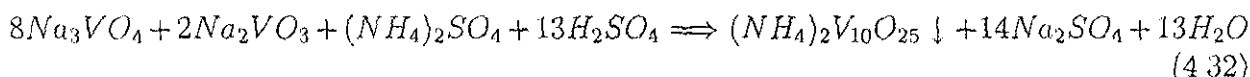


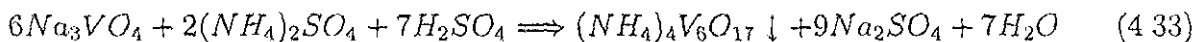
Figura 4.15: Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de  $(NH_4)_2SO_4$  adicionado a V inicial ( $\Phi^{IV}$ )

En la Figura 4.15 se observó que al adicionar  $(NH_4)_2SO_4$ , el pH bajó hasta 8.36. No hubo precipitado en esta segunda etapa.

En la siguiente etapa, se agregó 1.5 mL de ácido sulfúrico a la solución anterior, obteniéndose un pH de 6.7. El difractograma de la Figura A.10 de la página 70 correspondiente a esta gráfica muestra que el compuesto formado en esta precipitación fue  $(NH_4)_2V_{10}O_{25} \cdot 8H_2O$ . Por lo tanto, la reacción que probablemente se llevó a cabo fue:



Posteriormente, a la solución anterior se le adicionó 0.4 mL de ácido sulfúrico, resultando un pH de 3.19, obteniéndose un precipitado color naranja. El difractograma de la Figura A.11 de la página 70, correspondiente a este precipitado naranja, muestra que los posibles compuestos que forman el precipitado son:  $(NH_4)_4V_6O_{17} \cdot 14H_2O$  y  $(NH_4)_2V_4O_9$ . Por lo tanto, las reacciones que probablemente tuvieron lugar fueron:



La Fotografía D.9 de la página 82 del apéndice muestra el precipitado obtenido empleando el cloruro de amonio y ácido clorhídrico. En la fotografía se pueden observar partículas de tamaños diversos desde 10 hasta 30  $\mu m$ , además son planas y muestran geometrías heterogéneas, lo que sugiere que la formación de estos cristales no fue uniforme; las partículas presentan una morfología homogénea. También se observan aglomerados de hojuelas, placas y cristales fragmentados de sistemas ortorrómbicos.



#### 4.6.4 Precipitación con sulfato de amonio y ácido sulfúrico

En esta sección se muestran las gráficas, las posibles reacciones químicas y los difractogramas correspondientes a la precipitación adicionando sulfato de amonio seguido de ácido sulfúrico bajo un intervalo de pH de 14 a 10.

La Figura 4.16 muestra la conductividad y el pH en función de  $\Phi^{IV}$ , la relación de moles de  $(NH_4)_2SO_4$  adicionado a las moles de  $V$  iniciales en la solución.

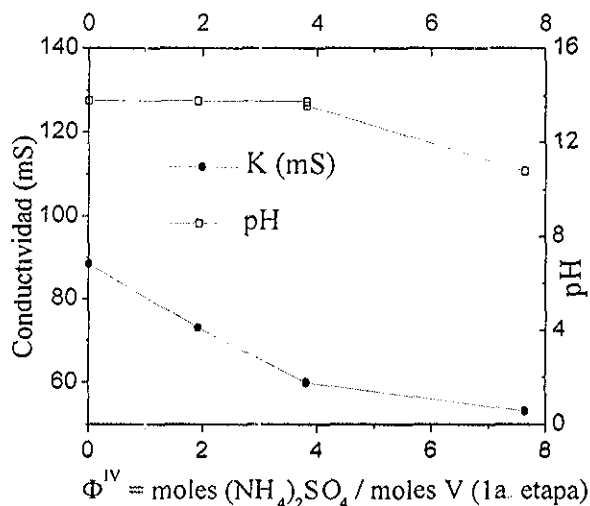
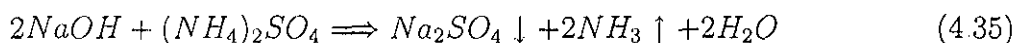


Figura 4.16: Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de  $(NH_4)_2SO_4$  adicionado a  $V$  inicial ( $\Phi^{IV}$ )

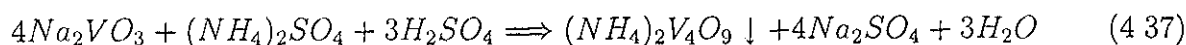
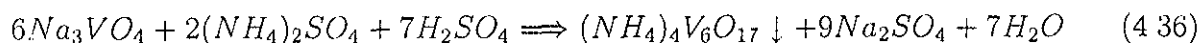
En la misma gráfica se observa que conforme se adiciona el sulfato de amonio, el pH y la conductividad disminuyen. Se obtuvo un precipitado de color blanco, el cual inició su aparición a un pH de 12 y a una  $\Phi^{IV}$  de 4, cuyo difractograma, en la Figura A 12 de la página 71, revela que el compuesto identificado en esta precipitación es  $Na_2SO_4$ , probablemente de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción química explica una ligera disminución del pH y un decremento del número total de cargas en la solución, lo cual explicaría la disminución en la conductividad.

Finalmente, se adicionó ácido sulfúrico a la solución anterior, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.17, en donde se muestra la conductividad y el pH en función de,  $\Phi^{III}$ , la relación de moles de  $H_2SO_4$  adicionado a las moles de  $V$  iniciales en la solución.

En esta gráfica se observa que a medida que se adiciona el ácido sulfúrico, el pH disminuye, pero la conductividad aumenta. El precipitado en esta etapa fue de color naranja e inició a un pH 9 y a una  $\Phi^{III}$  de 3. El difractograma en la Figura A.13 de la página 71 muestra que los compuestos formados durante esta precipitación fueron:  $(NH_4)_2V_4O_9$ ,  $(NH_4)_4V_6O_{17}$ ,  $14H_2O$  y  $NH_4V(SO_4)_2$ . Por lo tanto, las probables reacciones químicas que tuvieron lugar fueron:



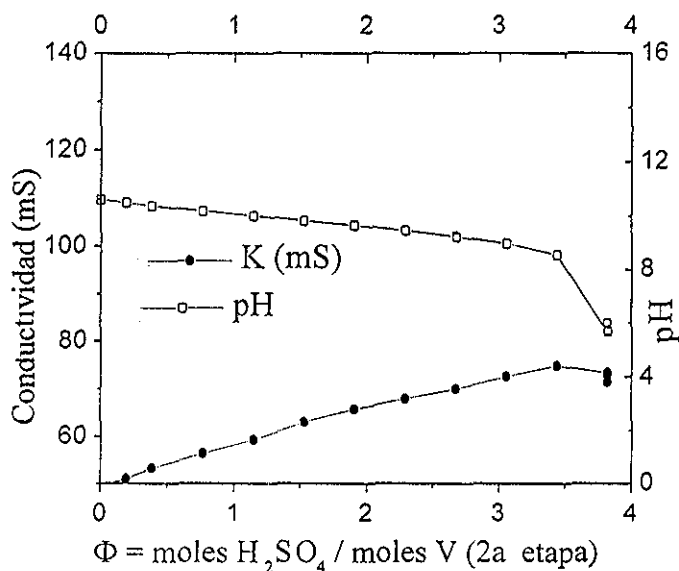
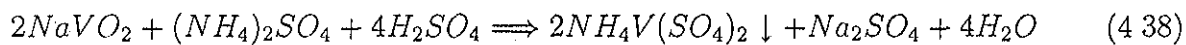


Figura 4.17: Variación de la conductividad y el pH en función de la relación de molar de  $H_2SO_4$  adicionado a  $V$  inicial ( $\Phi'''$ )



Las reacciones 4.36 a 4.38 explican las disminuciones del pH en el sistema y de cargas en la solución, las cuales posiblemente se dieron a valores de  $3.5 < \Phi''' < 4$ , donde hubo una disminución de la conductividad. El aumento de la conductividad a  $\Phi'''$  menores probablemente se deba a la adición del ácido sulfúrico.

La Fotografía D.10 de la página 82 del Apéndice D ilustra al precipitado obtenido adicionando sulfato de amonio seguido de ácido sulfúrico. En esta fotografía se observan partículas de tamaños menores a  $10 \mu m$ , la mayoría de forma eudral, con apariencias de sistemas ortorrómbicos y hexagonales.

La Tabla 4.10 presenta la cantidad de precipitado obtenido a partir de la lixiviación alcalina y el porcentaje de vanadio correspondiente para cada uno de los calcinados de los precipitados empleando los dos sistemas, es decir, ácido clorhídrico-cloruro de amonio; cloruro de amonio-ácido clorhídrico; ácido sulfúrico-sulfato de amonio y sulfato de amonio-ácido sulfúrico. Las porcentajes de vanadio se obtuvieron redisolviendo el calcinado en hidróxido de sodio 2M y posteriormente por espectrofotometría de absorción atómica.

En esta Tabla 4.10 se observa que la mayor cantidad de precipitado se obtuvo con la adición de ácido clorhídrico y cloruro de amonio (68.08 y 23.88%). También se obtuvo un porcentaje de 59.81% para el sistema sulfato de amonio-ácido sulfúrico, sin embargo los compuestos que se indentificaron contienen además de oxígeno, vanadio y sodio, azufre; lo cual es indeseable. El resto de las precipitaciones dieron porcentajes de vanadio en el precipitado bajos del orden de 50-60%.

Tabla 4 10: Cantidad de precipitado y porcentaje de vanadio en el precipitado

Precipitación con adición de	precipitado (g)	vanadio en el precipitado (%)
HCl	1.349	68.08
NH <sub>4</sub> Cl	0.475	23.88
NH <sub>4</sub> Cl	0.312	14.16
NH <sub>4</sub> OH	0.989	62.04
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2287	0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.688	26.92
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.939	14.98
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.264	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.561	59.81

## 4.7 Calcinación

La etapa final del proceso de extracción de vanadio a partir de la escoria es la calcinación de los precipitados. A continuación se presentan los resultados de la calcinación de todos los precipitados (obtenidos en las etapas anteriores) para obtener óxidos de vanadio. En la Tabla 4 11 se presenta la cantidad calcinado en función del agente precipitante; así como los compuestos identificados en el sólido resultante de la calcinación.

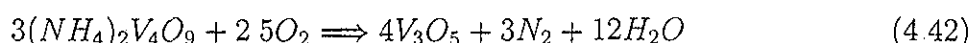
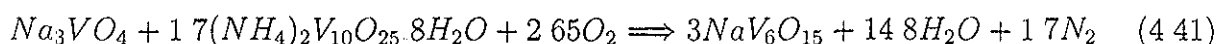
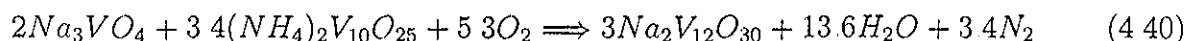
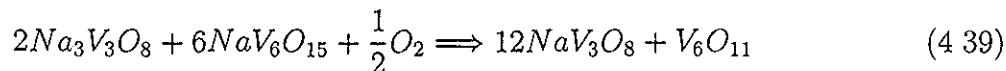
Tabla 4 11: Cantidad de calcinado obtenido y sus correspondientes compuestos identificados por DRX

Precipitación con adición de	masa de precipitado (g)	masa de calcinado (g)	Compuestos de la calcinación identificados por DRX
HCl	0.0486	0.0367	$V_6O_{11}$ , $NaV_3O_8$ , $Na_{0.6}V_{12}O_{29}$
NH <sub>4</sub> Cl	0.5031	0.3839	$Na_2O \cdot V_2O_4$ , $5V_2O_5$ , $Na_3V_{60}O_{145}$ , $NaV_6O_{15}$
NH <sub>4</sub> Cl	0.502	0.3704	$NaV_3O_8$ , $NaV_6O_{15}$
NH <sub>4</sub> OH	0.2651	0.1983	$NaV_3O_8$ , $NaV_6O_{15}$ , $Na_2V_{12}O_{29}$ , $Na_3V_{60}O_{145}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.101	0.083	$Na_2SO_4$
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.517	0.367	$NaV_6O_{15}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.505	0.375	$NaV_6O_{15}$ y $Na_2V_{12}O_{29}$
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.116	0.102	$Na_3VO_4$ y $Na_2SO_4$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.505	0.379	$VO_2$ , $NaV_6O_{15}$

En la Tabla 4 11 se observa que se obtuvieron vanadatos de sodio en la calcinación, así como la formación de sulfato de sodio en las primeras etapas. La presencia de sodio se podría

deber al alto contenido de sodio en los precipitados y a que a la temperatura de calcinación de  $500^{\circ}\text{C}$ , éste no se volatiliza formando así los vanadatos de sodio

Las reacciones que posiblemente tuvieron lugar en la calcinación fueron:



Estas reacciones posiblemente explican la calcinación ya que, para proponerlas, se consideraron las condiciones que prevalecen durante la reacción, es decir, atmósfera oxidante y altas temperaturas. La pérdida de amoníaco, en este caso como nitrógeno y agua; se postula porque éstas son las especies estables bajo las condiciones de reacción. Además, estos compuestos planteados en las reacciones fueron identificados por DRX. Dado que existe la presencia de sodio en los calcinados de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , este componente puede probablemente eliminarse mediante otros procesos que involucren una lixiviación, precipitación y calcinación.

La Fotografía D 11 de la página 83, muestra partículas de la calcinación de los precipitados empleando el sistema a base de cloruros. Estos calcinados son placas de tamaño entre  $10 - 20 \mu\text{m}$  y un espesor de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ . Se observan formas eudrales tetra y hexagonales. La Fotografía D.12 de la página 83 del Apéndice corresponde a los calcinados de los precipitados obtenidos empleando el medio de sulfatos. Aquí se observan agujas de  $20 - 50 \mu\text{m}$  y de  $1 - 10 \mu\text{m}$  de espesor. Se ve una fase pura, que quizá sea de forma tetra o hexagonal. En ambas fotografías se ve que la velocidad de crecimiento y de nucleación en ambas son distintas; es decir, para la Fotografía D.11, se observa que la velocidad de crecimiento es superior a la velocidad de nucleación, constituyendo un crecimiento bidimensional; en la Fotografía D 12, sucede lo contrario, la velocidad de nucleación es mucho más grande que la velocidad de crecimiento, obteniéndose un gran número de cristales chicos.

# Capítulo 5

## Conclusiones

De esta investigación se puede concluir:

- El residuo proveniente de la Planta Termoeléctrica “Francisco Pérez Ríos” fue caracterizado usando DRX, tanto de la escoria total como de la fracción separada por magnetismo y MEB, encontrándose alrededor de 25 compuestos en el residuo, siendo los siguientes  $VO_2$ ,  $V_4O_9$ ,  $V_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ,  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ,  $VO_2 \cdot H_2O$ ,  $NiO$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_4SO_4$ ,  $Ni_3(VO_4)_2$ ,  $Ni_2V_2O_7$ ,  $NiV_3O_8$ ,  $Cu_{0.4}V_2O_5$ ,  $NaV_6O_{15}$ ,  $Ca_{0.17}V_2O_5$ ,  $CaV_2O_5$ ,  $Al_{80}V_{12.5}Fe_{7.5}$ ,  $FeVO_4$ ,  $Fe_2V_4O_{13}$ ,  $Ni_2FeVO_6$ ,  $Fe_{0.716}V_{1.28}O_4$ ,  $FeV_6O_{15}$ , y  $Ni_2FeV_3O_{11}$ . Estos compuestos evidencian que es un material heterogéneo y corroboran que, además, por las características que éste presenta se trata de una escoria.
- A partir del estudio menagráfico se sugirió la existencia de 10 o más fases. Dado que es un material sumamente heterogéneo, la recuperación de vanadio de las escorias es compleja debido a la diversidad de compuestos en los que éste se encuentra combinado.
- Los principales metales encontrados en la escoria fueron: Vanadio 30.5%, silicio 15.16%, níquel 5%, aluminio 4%, calcio 4.5%, hierro 2%. Dado que se tienen relativamente altas concentraciones de vanadio, es evidente que este material representa una fuente estratégicamente importante para la recuperación de vanadio.
- Mediante la lixiviación ácida de la escoria se encontró que al aumentar la concentración y la relación sólido-líquido, el porcentaje de vanadio puede incrementarse hasta en un 35%. El aumento de la temperatura no afecta significativamente la recuperación de vanadio; probablemente esto se deba a que el mecanismo que controla la disolución del vanadio es el de difusión. En relación a los índices de selectividad vanadio-níquel y vanadio-hierro, un aumento en la concentración y la temperatura generan una baja selectividad del vanadio frente a estos metales y, en el caso de la relación sólido-líquido, la selectividad del vanadio se incrementa ligeramente.
- En la lixiviación alcalina de la escoria, el efecto de aumentar la concentración del hidróxido de sodio, la temperatura y la relación sólido-líquido, provoca un incremento en el porcentaje de vanadio de hasta en un 65%, lo cual revela que estas tres variables independientes afectan positiva y significativamente en la recuperación del metal, probablemente porque los mecanismos que pudieran controlar la disolución del vanadio son el de difusión y el de reacción química superficial. La lixiviación alcalina ofreció

mejores porcentajes de recuperación de vanadio que la ácida, además de ser selectiva. Las condiciones óptimas encontradas para esta lixiviación fueron: Hidróxido de sodio 0.5M, temperatura de 90°C y relación sólido-líquido 1:10.

- En la tostación-lixiviación con agua se lograron recuperaciones de vanadio de 66% a 20min, de 86% a 40min, de 78% a 80min y de 77% a 160min, que son mayores que las lixiviaciones. El material insoluble comprende principalmente óxidos de silicio, de níquel, de hierro y de sodio. Sin embargo, el posible costo es indudablemente mayor ya que las temperaturas requeridas son de 1000°C.
- Mediante las lixiviaciones sucesivas con el mismo agente lixivante se reveló que la lixiviación alcalina-alcalina ofrece mejores porcentajes de recuperación de vanadio que la ácida-ácida; además de la ventajosa selectividad de la primera. En la lixiviación sucesiva intercambiando el agente lixivante, la que dió más altas recuperaciones de vanadio y bajos de los otros elementos es la ácida-alcalina. Por lo tanto, de la sección de lixiviaciones sucesivas la mejor es la alcalina-alcalina que, aunque no presenta la más alta extracción de vanadio con respecto a las otras lixiviaciones sucesivas, es la que tiene menor cantidad de impurezas (hierro y níquel), con 76.18% vanadio, 0.2% hierro y 0.4% níquel.
- Se logró esclarecer que la combinación de sal y ácido que ofrece mayor eficiencia para la precipitación es la adición de cloruro de amonio seguida de ácido clorhídrico. El intervalo de pH en el cual se puede llevar a cabo la precipitación es amplio y comprende de 3 hasta 13.
- Con relación a la calcinación de todos los materiales precipitados en las lixiviaciones, los mejores rendimientos se obtienen para los precipitados producidos por el ácido clorhídrico y el cloruro de amonio. Los compuestos obtenidos fueron diferentes óxidos de vanadio con trazas de sodio.

Por todo lo anterior se concluye que es posible recuperar vanadio como óxido a partir de las escorias mediante procesos convencionales de lixiviación, precipitación y calcinación de los compuestos de vanadio obtenidos en estas etapas. De esta forma se tiene una opción para el tratamiento de estas escorias, recuperando el vanadio en forma de óxido para posibles aplicaciones posteriores.

Asimismo, con la investigación realizada se encontró que el proceso que provee las mejores condiciones de recuperación de las escorias provenientes de la Central "Francisco Pérez Ríos" es una lixiviación alcalina en dos etapas, la precipitación empleando el sistema ácido clorhídrico-cloruro de amonio, primero adicionando la sal y posteriormente el ácido y, finalmente, la calcinación.

# Perspectivas

Con base en esta investigación se plantea que se estudie con mayor profundidad lo siguiente:

- Establecer un diseño factorial para la precipitación considerando como variables independientes la temperatura, la concentración y cantidad de ácido clorhídrico y cloruro de amonio, el pH y la conductividad
- Llevar a cabo un diseño factorial para la calcinación considerando como variables independientes, la cantidad de precipitado, la temperatura y el tiempo.
- Con base en toda esta información, realizar un estudio de prefactibilidad económica para la recuperación de pentóxido de vanadio a partir de escorias provenientes de las plantas termoeléctricas y comparar con el costo de este material de importación y las ganancias de la venta de escoria a los EEUUA

# Bibliografía

- Bruce, R. K., 1994. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol 8, John Wiley & Sons. Londres, Gran Bretaña.
- Burriesci, N., Corigliano, F., Primerano, P., Zipelli, C. y Petreta, M., 1984. Influence of iron on the extraction of vanadium from oil ashes. J. Chem.Soc , Faraday Trans , I, (80), Italia.
- Galván, S., 1994 Estudio del transporte de metales pesados a través del suelo. Tesis profesional Facultad de Química, UNAM México, D.F
- Goddard, J. B. y Fox, J. S. 1981. Salt roasting of vanadium ores En Proceedings of 10th AIME Annual Meeting (Symposium, "Extractive metallurgy of refractory metals"). TMS-AIME Refractory Metals Committee y Physical Chemistry of Extractive Metallurgy Committee Eds. Sohn, H. Y ; Carlson O. N y Smith J T Pub The Metallurgical Soc of AIME. February 22-26. Chicago, Illinois, EEUUA.
- Gupta, C. K. y Krishnamurthy, N., 1992. Extractive metallurgy of vanadium. Process Metallurgy 8. Elsevier Pub B. V. Amsterdam, Holanda.
- Howe, G. M., 1997. (editor) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 24. Cuarta edición. John Wiley & Sons. Nueva York, EEUUA.
- Levenspiel, O., 1972. Chemical reaction engineering Segunda Edición. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA
- Mcketta, J. J., 1997. (editor) Encyclopedia of Chemical Processing and Design Marcel Dekker, Inc. Nueva York, EEUUA
- Molero de Blas L. J., 1998. Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels. PhD thesis, University of London. Londres, Inglaterra.
- Murphy, T. D., 1977. Design and analysis of industrial experiments. Chemical Engineering Junio 6 pp 168-182.
- Rao, K. S., Sarma, P. V. R. B. y Sahoo, P. K., 1999. Roasting vanadium bearing titaniferous magnetites optimization by factorial design Trans Indian Inst Metals, 52(1): pp
- Reese, R. G., 2000. Vanadium. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2000 U. S Geological Service, Washington, EEUUA



- Ríos-Enríquez, M. A.; Durán de Bazúa, C. y Pandiyan, T 1997. Modelos sintéticos de Ni(II) y sus estudios espectroscópicos y de actividad redox para el sitio activo del factor 430 Vol. 5, Serie Química ambiental del agua. Pub. PIQAYQA, Facultad de Química, UNAM, ISBM 968-36-6558-6 1a. edición
- SEN, 1994. Estadísticas del Sector Eléctrico Nacional, 1994 Anónimo Comisión Federal de Electricidad. México D.F., México
- Sohn, H. Y. y Wadsworth, E. M., 1979. Rate processes of extractive metallurgy Plenum Press, Nueva York y Londres, EEUUA
- Tsai, S. L. y Tsai, M. S., 1998. A study of the extraction vanadium and nickel in oil-fired fly ash. Resources, Conservations and Recycling. Department of Mineral and Petroleum Engineering, National Cheng-Kung University, Taiwan, Republic of China
- Wills, B. A., 1981. Mineral Processing Technology. Pp: 73-106 Oxford, Inglaterra

# Apéndice A

## Difractogramas

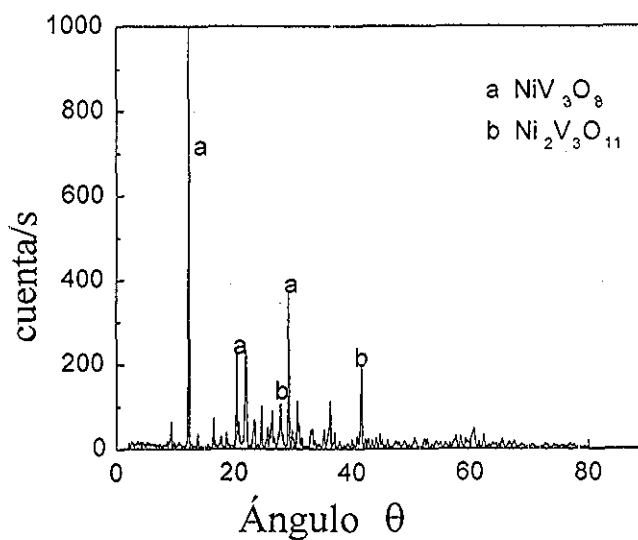


Figura A.1: Difractograma del residuo de la corrida número 8 de la lixiviación ácida factorialmente diseñada

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

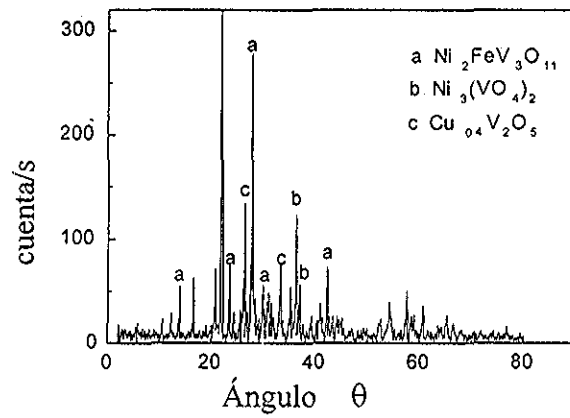


Figura A.2: Difractograma de los residuos de la corrida número 8 de la lixiviación alcalina factorialmente diseñada

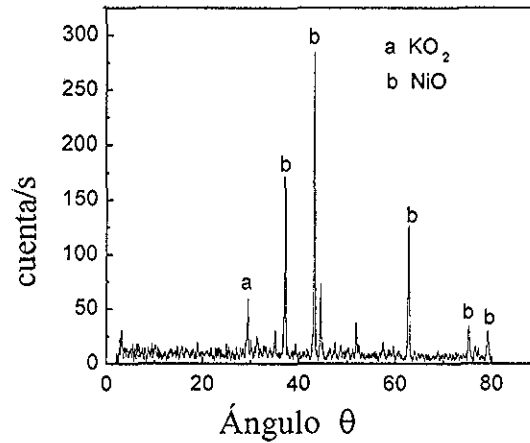


Figura A.3: Difractograma de los residuos de la lixiviación con agua realizada al producto de totación durante 20 min

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

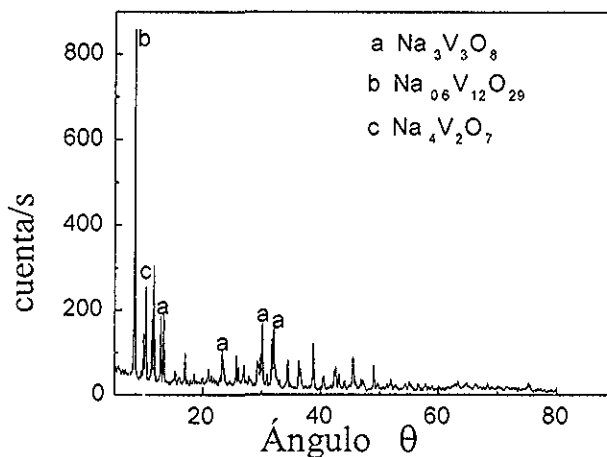


Figura A 4: Difractograma del precipitado obtenido adicionando HCl 6M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4.8

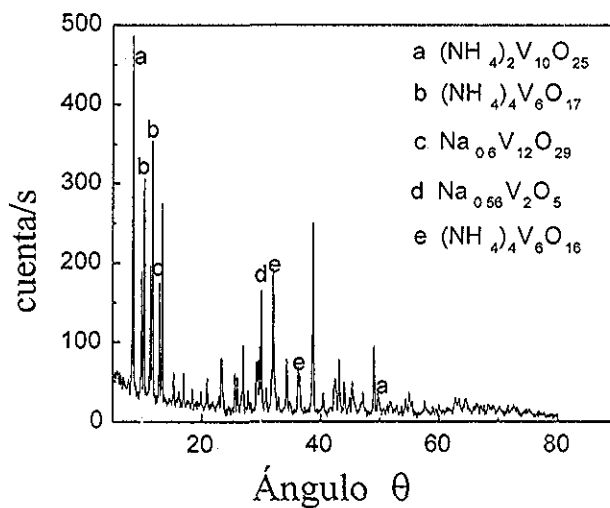


Figura A 5: Difractograma del precipitado obtenido adicionando NH<sub>4</sub>Cl 6M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4.9

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

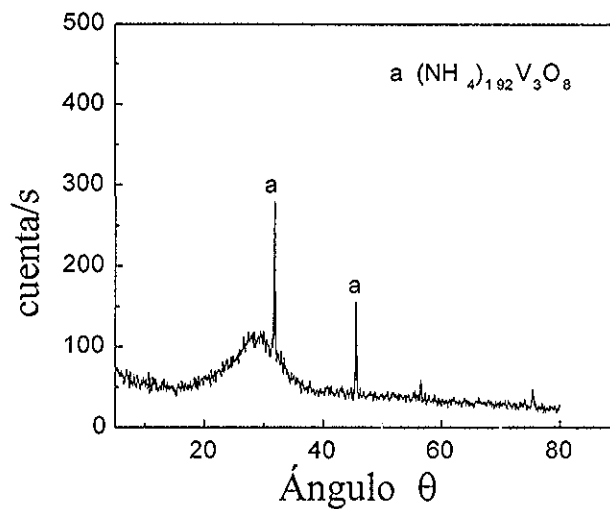


Figura A 6: Difractograma del precipitado obtenido adicionando  $\text{NH}_4\text{Cl}$  6M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4 10

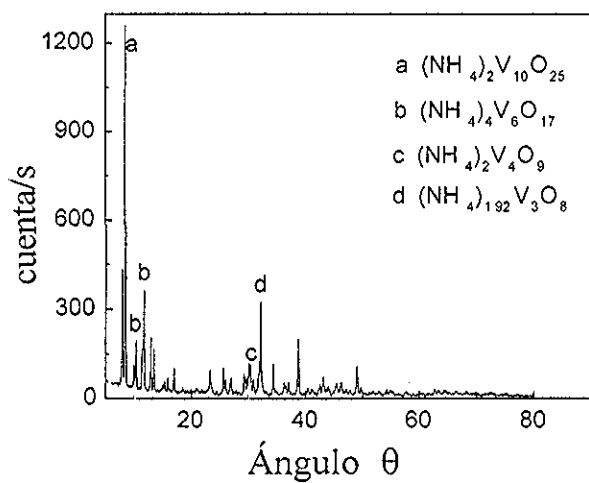


Figura A 7: Difractograma del precipitado obtenido adicionando  $\text{NH}_4\text{OH}$  a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4 12

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

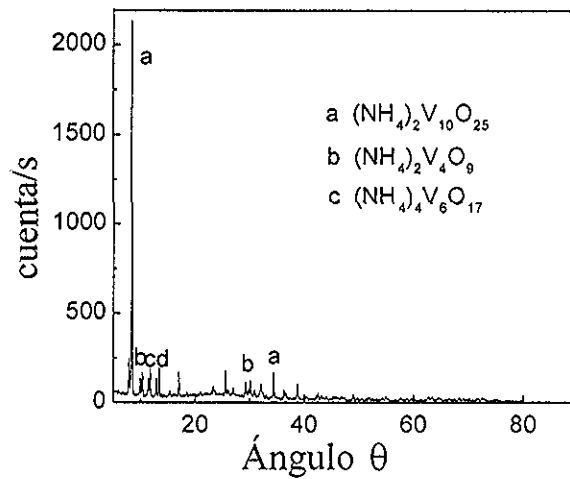


Figura A 8: Difractograma del precipitado obtenido adicionando HCl 6M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4.13

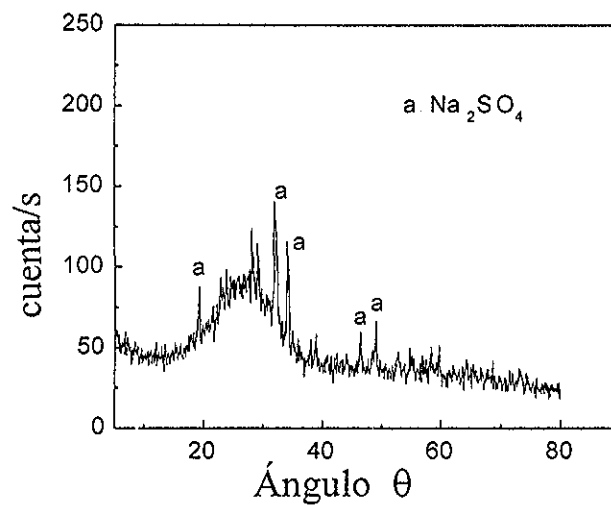


Figura A.9: Difractograma del precipitado obtenido adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4.14

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

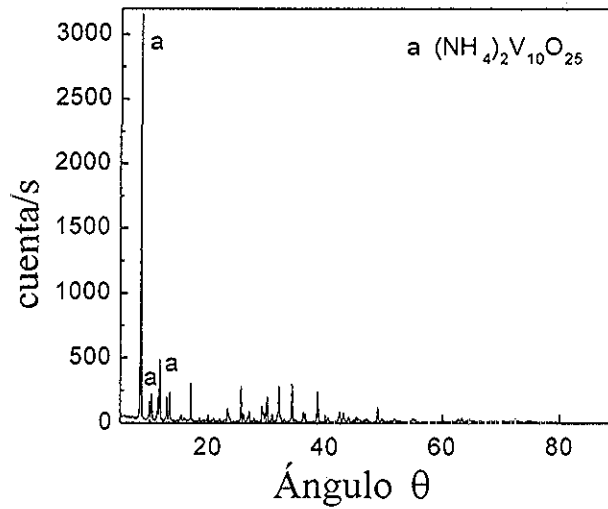


Figura A.10: Difractograma del precipitado obtenido adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M a la solución de la lixiviación alcalina

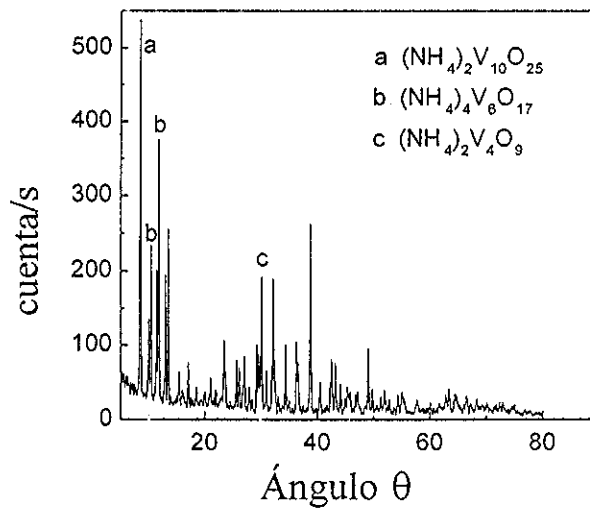


Figura A.11: Difractograma del precipitado obtenido adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M a la solución de la lixiviación alcalina

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

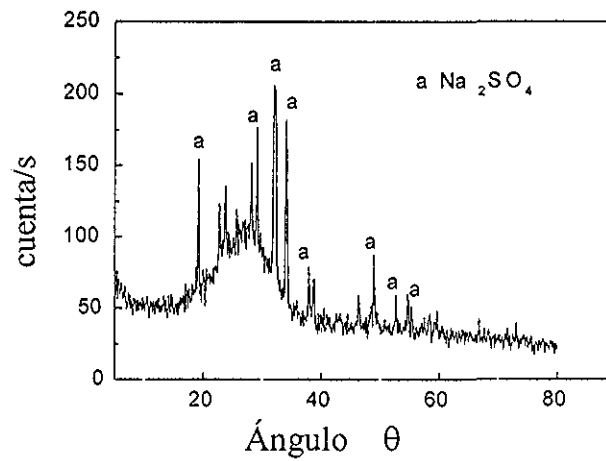


Figura A.12: Difractograma del precipitado obtenido adicionando  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  4M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4.16

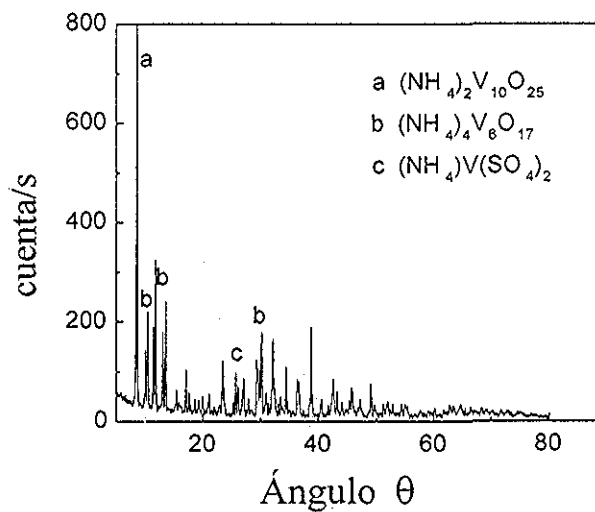


Figura A.13: Difractograma del precipitado obtenido adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M a la solución de la lixiviación alcalina, correspondiente a la Figura 4.17

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



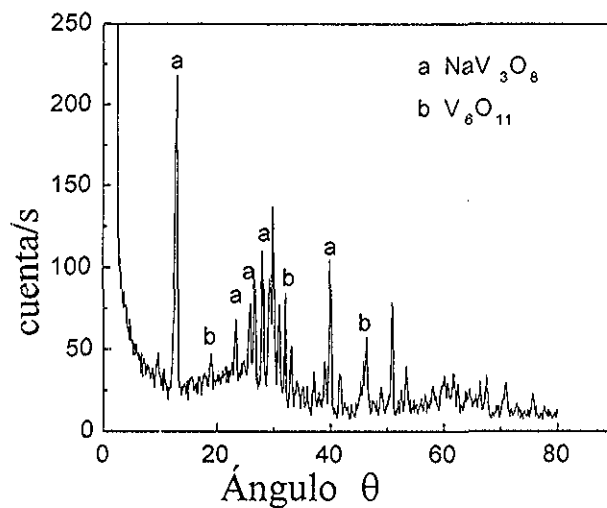


Figura A.14: Difractograma del calcinado correspondiente al precipitado con HCl 6M

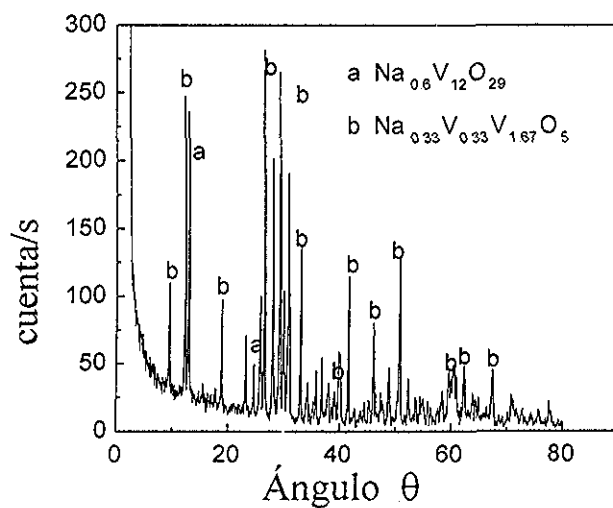


Figura A.15: Difractograma del calcinado correspondiente al precipitado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Apéndice B

## Corridas factoriales de lixiviación ácida

Tabla B.1: Tabla de corridas factorialmente diseñada para la lixiviación ácida

Corrida	C (M)	T(°C)	S-L(g/L)	%V	%Ni	%Fe	I <sub>V-Ni</sub>	I <sub>V-Fe</sub>
1	0.5	50	1 : 4	18.87	1.8	14.07	3.56	1.19
2	1.5	50	1 : 4	27.18	3.39	18.29	3.26	1.29
3	0.5	90	1 : 4	18.34	2.9	19.73	2.74	0.96
4	1.5	90	1 : 4	32.11	11.79	40.32	1.88	0.84
5	0.5	50	1 : 10	26.40	2.26	17.33	3.94	1.31
6	1.5	50	1 : 10	51.50	5.96	29.41	4.09	1.6
7	0.5	90	1 : 10	23.69	3.23	20.33	3.05	1.1
8	1.5	90	1 : 10	55.21	16.25	49.14	2.52	1.13
PC <sub>1</sub>	1	70	1 : 7	28.19	7.03	33.52	2.28	0.88
PC <sub>2</sub>	1	70	1 : 7	27.53	5.12	26.81	2.65	1.02
PC <sub>3</sub>	1	70	1 : 7	26.44	6.49	31.20	2.28	0.89

PC1, PC2 y PC3 son los puntos centrales por triplicado

C es la concentración de ácido sulfúrico en Molaridad

T es la temperatura en °C

S-L es la relación sólido-líquido, es decir, cantidad en gramos de escoria a cantidad en mL de ácido sulfúrico

Nota: En esta tabla suma (+) significa la suma de los valores de las respuestas obtenidas (mostradas en la tabla inmedita anterior) en las corridas donde se utilizaron los valores altos de concentración (1.5M), temperatura (90°C) o relación sólido-líquido (1:10). Por ejemplo, para determinar el efecto de la temperatura sobre el hierro se procedió así:

$$\text{suma de (+)} = 19.73 + 40.32 + 20.33 + 49.14 = 129.52$$

(B 1)

Tabla B 2: Tabla de efectos de la concentración, temperatura y relación sólido-líquido sobre la recuperación de vanadio, níquel, hierro, índice de selectividad vanadio-níquel y vanadio-hierro de la lixiviación ácida

		Concentración	Temperatura	Relación sólido-líquido
%V	suma de (+)	166.00	129.52	156.80
	suma (-)	87.32	123.97	96.52
	diferencia	78.68	5.38	60.28
	<b>Efectos</b>	<b>19.67</b>	<b>1.35</b>	<b>15.07</b>
%Ni	suma (+)	37.39	34.17	27.70
	suma (-)	10.19	13.41	19.88
	diferencia	27.20	20.76	7.82
	<b>Efectos</b>	<b>6.80</b>	<b>5.19</b>	<b>1.96</b>
%Fe	suma (+)	137.16	129.52	116.21
	suma (-)	71.46	79.10	92.41
	diferencia	65.70	50.42	23.80
	<b>Efectos</b>	<b>16.43</b>	<b>12.61</b>	<b>5.95</b>
$I_{V-Ni}$	suma (+)	11.76	10.19	13.60
	suma (-)	13.30	14.86	11.45
	diferencia	-1.54	-4.66	2.15
	<b>Efectos</b>	<b>-0.38</b>	<b>-1.17</b>	<b>0.54</b>
$I_{V-Fe}$	suma (+)	4.85	4.03	5.14
	suma (-)	4.56	5.39	4.28
	diferencia	0.29	-1.36	0.86
	<b>Efectos</b>	<b>0.074</b>	<b>-0.34</b>	<b>0.22</b>

Similarmente, se hace para suma (-), por ejemplo: para determinar el efecto de la concentración sobre la recuperación de níquel, se calculó

$$\text{suma de } (-) = 1.8 + 2.9 + 2.26 + 3.23 = 10.19 \quad (B\ 2)$$

La diferencia de las respuestas a nivel positivo de las respuestas a nivel negativo se calcula restandolas. Por ejemplo, para calcular el efecto de la relación sólido-líquido sobre el índice de selectividad vanadio-níquel ( $I_{V-Ni}$ ), se calcula

$$\text{diferencia} = 13.60 - 11.45 = 2.15 \quad (B\ 3)$$

Ahora, el efecto bruto se calcula dividiendo el resultado de la diferencia entre la mitad del número de corridas, así para el efecto de la temperatura sobre el índice de selectividad del vanadio-hierro ( $I_{V-Fe}$ ), se tiene

$$\text{efecto} = \frac{-1.36}{4} = -0.34 \quad (B\ 4)$$

En la Tabla B 3 se calcularon los promedios correspondientes a los puntos centrales de otros

experimentos (previos) y de los puntos centrales obtenidos en el diseño factorial. Posteriormente, se calcularon las desviaciones estándar y los errores de respuesta de los mismos. Con todos estos datos y 4 grados de libertad, es decir, 2 de los valores previos y dos de los puntos centrales, se calculó el nivel de significancia. Las fórmulas empleadas para el cálculo de estas variables se encuentra en la sección 3.3.2 de la página 20.

Tabla B.3: Tabla de cálculo del nivel de significancia con cuatro grados de libertad y 95% de confiabilidad de los porcentajes de V, Ni y Fe y de los índices de selectividad V-Ni y V-Fe para la lixiviación ácida

Respuesta	Tipo	Datos	promedio $\bar{X}$	Desviación estándar $s$	Error de la respuesta $S$	Nivel de significancia $N.S$
% V	VP	33.79, 31.98, 33.2	33.0	0.92	0.90	1.77
	PC	28.19, 27.53, 26.44	27.4	0.88		
% Ni	VP	6.56, 8.75, 8.75	8.0	1.26	1.13	2.22
	PC	7.03, 5.12, 6.49	6.2	0.98		
% Fe	VP	23.33, 23.33, 24.0	23.6	0.39	2.43	4.76
	PC	33.52, 26.81, 31.2	30.5	3.41		
$I_{V-Ni}$	VP	2.70, 2.21, 2.28	2.4	0.27	0.24	0.47
	PC	2.28, 2.65, 2.28	2.4	0.21		
$I_{V-Fe}$	VP	1.31, 1.25, 1.25	1.3	0.03	0.06	0.12
	PC	0.88, 1.02, 0.89	0.9	0.08		

VP. Valores de experimentos previos

PC. Puntos centrales de la corrida factorial

# Apéndice C

## Corridas factoriales de lixiviación alcalina

Tabla C.1: Tabla de corridas factorialmente diseñada para la lixiviación alcalina

Corrida	C(M)	T(°C)	S-L(g/L)	%V	%Ni	%Fe	I <sub>V-Ni</sub>	I <sub>V-Fe</sub>
1	0.5	50	1 : 4	27.35	0.008	0.016	68.6	48.5
2	1.5	50	1 : 4	46.39	0.012	0.056	84.91	39.3
3	0.5	90	1 : 4	37.29	0.010	0.013	77.11	67.63
4	1.5	90	1 : 4	66.53	0.012	0.018	128.7	105.08
5	0.5	50	1 : 10	55.39	0.013	0.020	97.72	78.78
6	1.5	50	1 : 10	66.38	0.021	0.052	96.95	61.60
7	0.5	90	1 : 10	86.42	0.018	0.077	188.01	90.88
8	1.5	90	1 : 10	86.55	0.026	0.064	157.30	100.24
PC <sub>1</sub>	1	70	1 : 7	52.64	0.011	0.016	100.52	83.34
PC <sub>2</sub>	1	70	1 : 7	52.07	0.011	0.016	99.37	82.39
PC <sub>3</sub>	1	70	1 : 7	52.72	0.012	0.018	102.40	83.60

PC1, PC2 y PC3 son los puntos centrales por triplicado

C es la concentración de ácido sulfúrico en Molaridad

T es la temperatura en °C

S-L es la relación sólido-líquido, es decir, cantidad en gramos de escoria a cantidad en mL de hidróxido de sodio

Tabla C.2: Tabla de efectos de la concentración, temperatura y relación sólido-líquido sobre la recuperación de vanadio, níquel, hierro, índice de selectividad vanadio-níquel y vanadio-hierro para la lixiviación alcalina

		Concentración	Temperatura	Relación sólido-líquido
%V	suma de (+)	265.85	276.79	294.74
	suma (-)	206.45	195.51	177.56
	diferencia	59.40	81.28	117.18
	<b>Efectos</b>	<b>14.85</b>	<b>20.32</b>	<b>29.30</b>
%Ni	suma (+)	0.07	0.07	0.08
	suma (-)	0.05	0.05	0.04
	diferencia	0.02	0.01	0.04
	<b>Efectos</b>	<b>0.01</b>	<b>0.00</b>	<b>0.01</b>
%Fe	suma (+)	0.19	0.17	0.21
	suma (-)	0.13	0.14	0.10
	diferencia	0.06	0.03	0.11
	<b>Efectos</b>	<b>0.02</b>	<b>0.01</b>	<b>0.03</b>
$I_{V-Ni}$	suma (+)	467.86	551.12	539.99
	suma (-)	431.44	348.19	359.31
	diferencia	36.42	202.93	180.67
	<b>Efectos</b>	<b>9.11</b>	<b>50.73</b>	<b>45.17</b>
$I_{V-Fe}$	suma (+)	306.22	363.82	331.50
	suma (-)	285.79	228.19	260.51
	diferencia	20.43	135.63	70.99
	<b>Efectos</b>	<b>5.108</b>	<b>33.91</b>	<b>17.75</b>

Tabla C.3: Tabla de cálculo del nivel de significancia con cuatro grados de libertad y 95% de confiabilidad de los porcentajes de V, Ni y Fe y de los índices de selectividad V-Ni y V-Fe para la lixiviación alcalina

Respuesta	Tipo	Datos	promedio $X$	Desviación estándar $s$	Error de la respuesta $S$	Nivel de significancia $N.S$
Vanadio	VP	51.99, 50.27, 51.87	51.4	0.96	0.72	1.42
	PC	52.64, 52.07, 52.72	52.5	0.35		
Níquel	VP	0.0104, 0.0108, 0.0123	0.0	0.00	0.00	0.00
	PC	0.01, 0.011, 0.012	0.0	0.00		
Hierro	VP	0.0158, 0.0158, 0.0184	0.0	0.00	0.00	0.00
	PC	0.016, 0.016, 0.018	0.0	0.00		
$I_{V-Ni}$	VP	102.04, 96.74, 93.6	97.5	4.27	10.27	6.29
	PC	100.52, 99.37, 102.40	100.8	1.53		
$I_{V-Fe}$	VP	82.78, 79.98, 76.52	79.8	3.14	5.12	4.44
	PC	83.34, 82.39, 83.60	83.1	0.64		

VP. Valores de experimentos previos

PC. Puntos centrales de la corrida factorial

# Apéndice D

## Fotografías

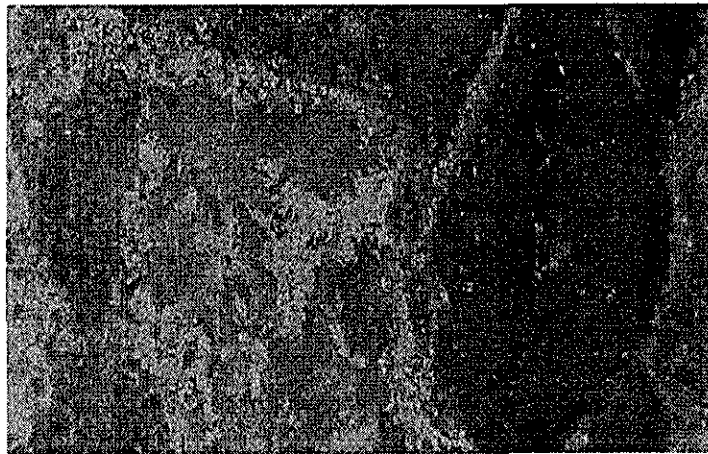


Figura D.1: Fotografía bajo polarizadores cruzados de la escoria, 4X, donde se muestran principalmente las reflexiones internas de la fase 2 de la Tabla 4.2

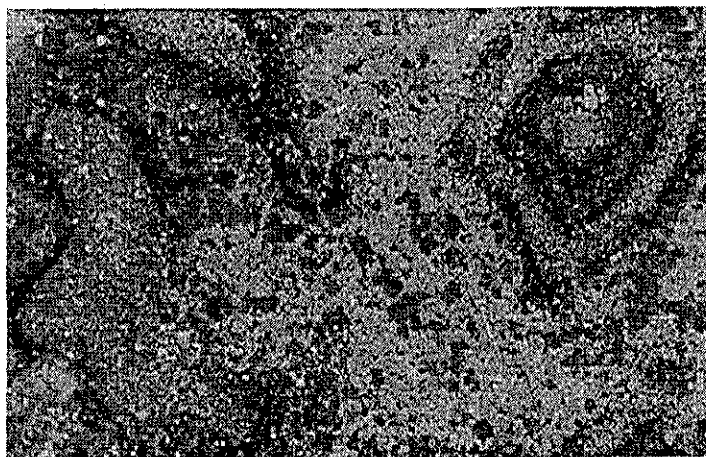
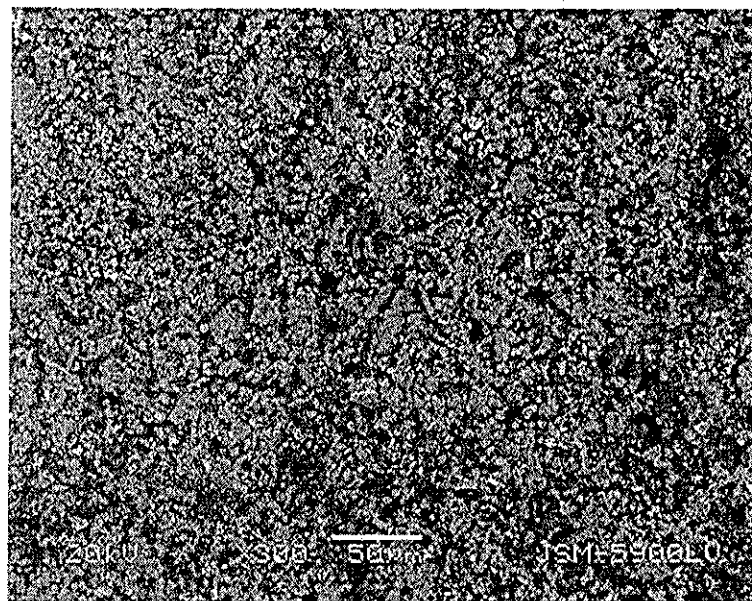


Figura D.2: Fotografía bajo polarizadores cruzados de la escoria, 4X, donde se muestra el zonado dentro de la fase 3 mencionada en la Tabla 4.2



Figura D 3: Fotografía de la escoria, 4X, bajo polarizadores cruzados, donde se muestra la anisotropía azul débil de la fase 4 indicada en la Tabla 4.2



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura D 4: Microfotografía del residuo de corrida 1 (20 min) de la tostación salina y lixiviación en agua

ESTA TESIS NO SALE  
 DE LA BIBLIOTECA



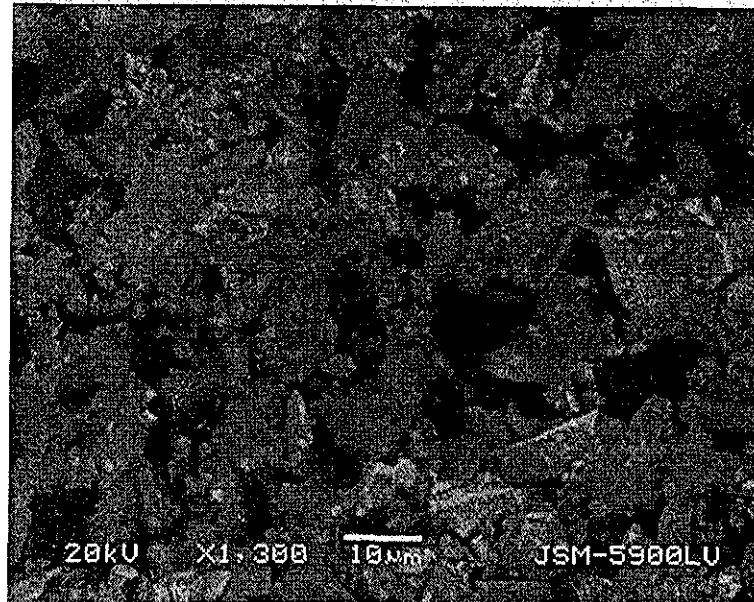


Figura D.5: Microfotografía del residuo de la lixiviación alcalina-alcalina

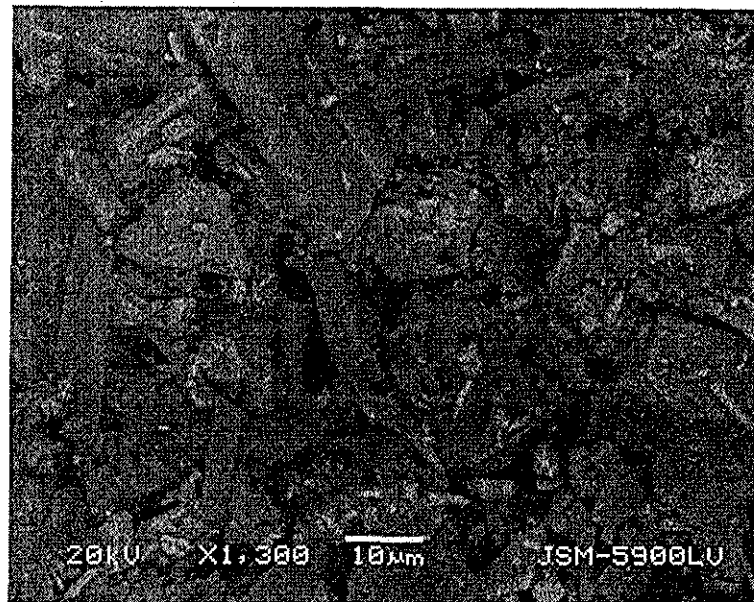


Figura D.6: Microfotografía del residuo de la lixiviación ácida-ácida

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

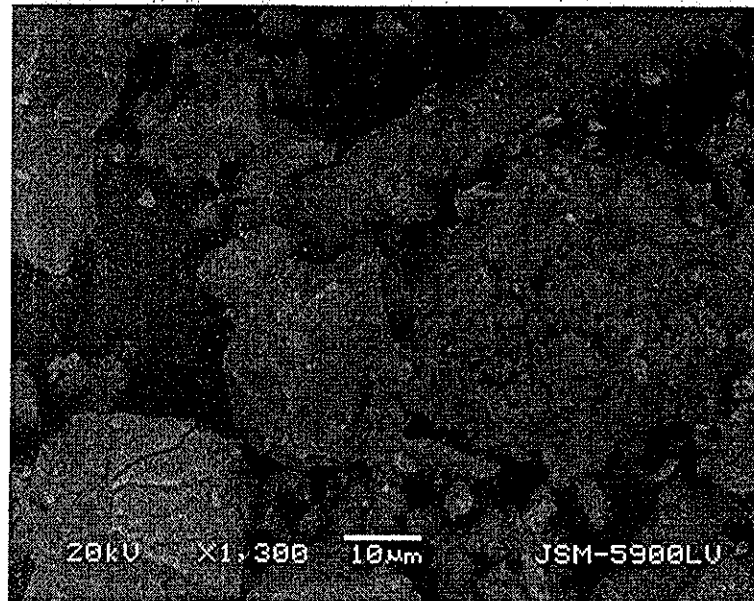


Figura D.7: Microfotografía del residuo de la lixiviación alcalina-ácida

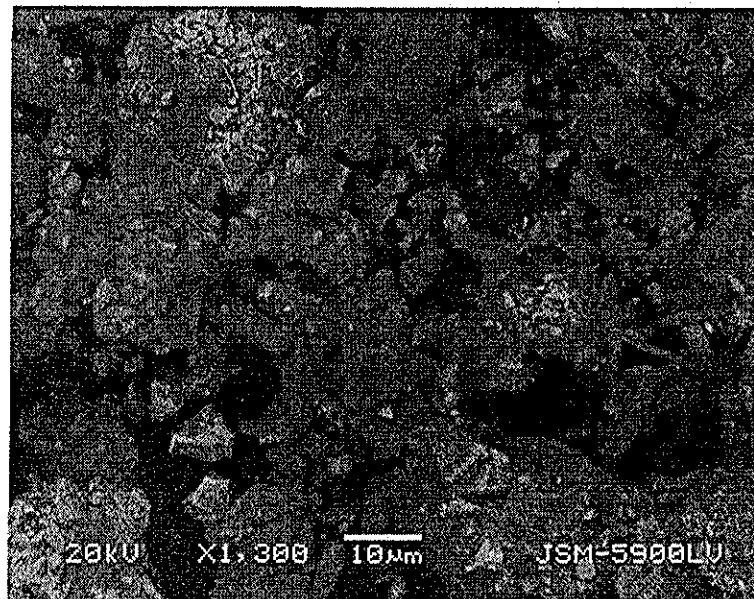


Figura D.8: Microfotografía del residuo de la lixiviación ácida-alkalina

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

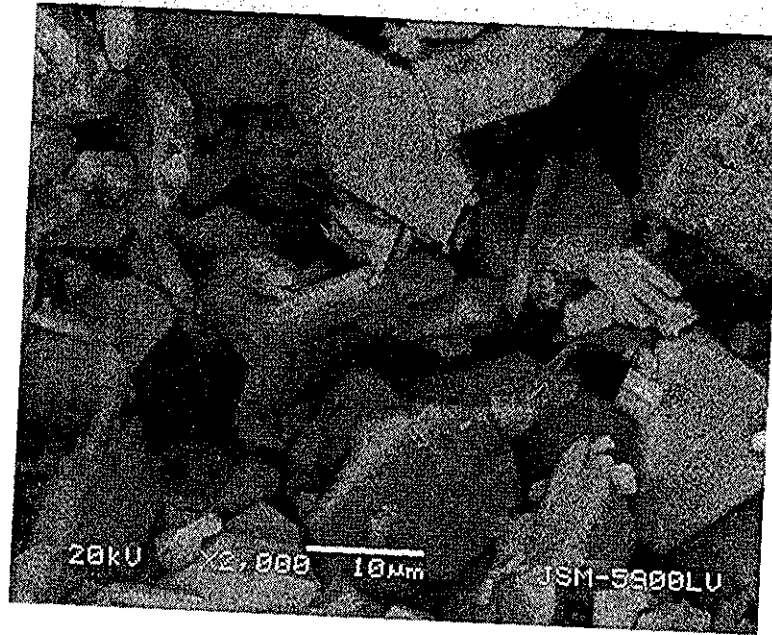


Figura D 9: Microfotografía del precipitado obtenido por la adición ácido clorhídrico a la solución alcalina



Figura D 10: Microfotografía del precipitado obtenido por la adición ácido sulfúrico a la solución alcalina

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

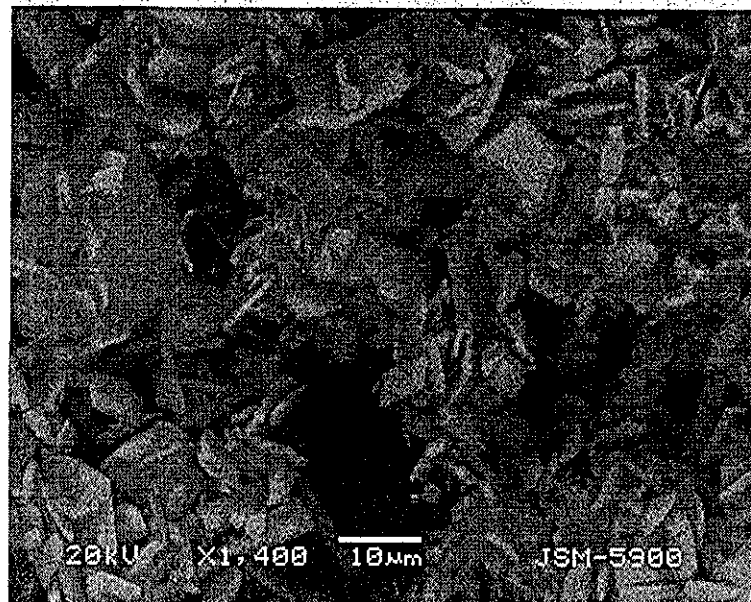


Figura D.11: Producto de la calcinación del precipitado obtenido mediante la adición de ácido clorhídrico

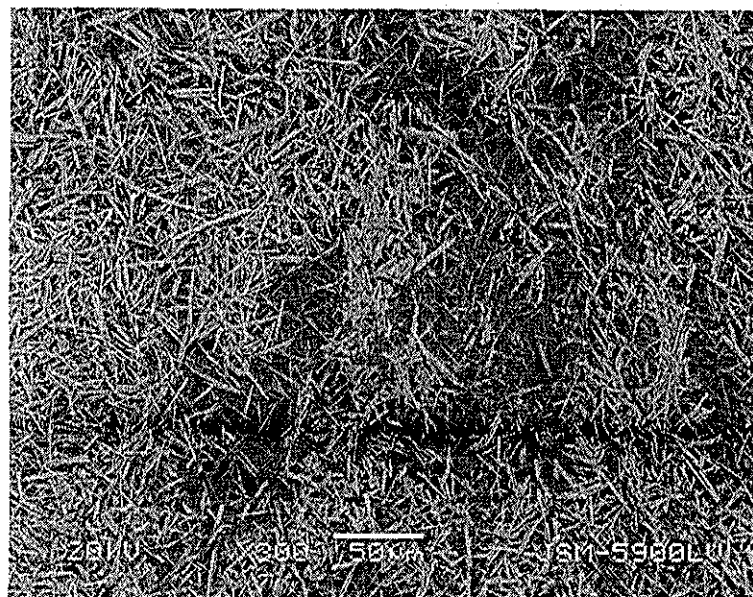


Figura D.12: Producto de la calcinación del precipitado obtenido mediante la adición de ácido sulfúrico

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN