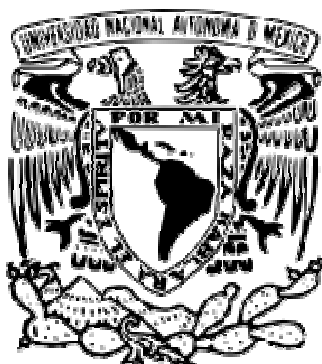




# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

LIXIVIACIÓN ALCALINA  
DE ESCORIAS VANADÍFERAS

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA  
P R E S E N T A:  
MARÍA GABRIELA GONZÁLEZ FLORES



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## *Agradecimientos*

*Señor Dios: quiero darte gracias por todo aquello que he recibido de ti. Gracias por la vida y el amor, por las flores, el aire y el sol, por la alegría, por cuanto fue posible y por lo que no pudo ser. Te ofrezco cuanto he hecho: el trabajo que pude realizar y las cosas que pasaron por mis manos y lo que con ellas pude construir. Te presento las personas que a lo largo de estos años he amado, las amistades nuevas, los más cercanos a mí y los que están más lejos, los que me dieron la mano, y aquellos a los que he podido ayudar, con los que he compartido la vida, el trabajo, el dolor y la alegría. Pero también, Señor hoy quiero: pedir perdón por el tiempo perdido, por el dinero mal gastado, por la palabra inútil, y el amor desperdiciado, perdón por las obras vacías y el trabajo mal hecho, por vivir sin entusiasmo; y por la oración que fui aplazando y que hasta ahora vengo a presentarte. Por todos mis olvidos, descuidos y silencios, nuevamente te pido perdón.*

*A la Sra. Florencia Flores Vásquez.*

*Muchas gracias por confiar siempre en mí; por su apoyo y amor desinteresado y sin límites. Gracias mamá por todo...*

*Al Sr. Elías Eusebio.*

*Gracias a ti y a tu familia por todo el tiempo que me han dedicado. Tu amor y apoyo siempre ha significado mucho para mí. Gracias BG.*

*Al grupo de danza Ollin Calmecayaoquizque y a toda la conformidad.*

*Gracias por ayudarme a conocer otras formas de consagración a Dios; por todos esos ratos de aprendizaje y esparcimiento. ¡Él es Dios!*

*A la UNAM.*

*Es un gran orgullo formar parte tí. Gracias*

*A mis hermanos José, Annel, Reyna y Brisa.*

*Gracias por contribuir de forma especial en mi vida y en este trabajo.*

*Al Dr. José Antonio Barrera.*

*Gracias por su enorme paciencia, atención, amistad y todo el apoyo que me ha ofrecido.*

*A Ruth y Verónica.*

*Gracias por su valioso tiempo, su dedicación y sobre todo, por permitirme formar parte de sus vidas.*

*A todos.*

# Índice

1. Resumen
2. Introducción
  - Fuentes y reservas de vanadio a nivel mundial
  - Recuperación de vanadio en el mundo
  - Producción de vanadio y sus compuestos
  - Consumo y aplicaciones del vanadio
  - Contaminación y daños asociados al vanadio
3. Problemática
4. Revisión de la literatura
  - Historia del vanadio
  - Propiedades del vanadio
  - Procesos para la recuperación de vanadio
  - Lixiviación de escorias vanadíferas
  - Sistemas multipartículas
5. Objetivo
6. Procedimientos experimentales
  - Obtención y preparación de la muestra
  - Caracterización de la escoria vanadífera
  - Lixiviaciones preliminares
  - Diseño de experimentos para la lixiviación de escorias
7. Resultados y análisis de resultados
  - Caracterización de la escoria vanadífera
  - Lixiviaciones preliminares
  - Lixiviaciones mediante diseño factorial
8. Conclusiones
  - Conclusiones
  - Recomendaciones y sugerencias
9. Apéndices
  - Cálculos estadísticos para la determinación de los efectos principales y nivel de significancia.
  - Cálculos estadísticos para la determinación de los efectos de interacción.
  - Propiedades físicas y químicas del vanadio y sus compuestos más importantes.
  - Daños ocasionados por exposición al vanadio y sus compuestos más importantes.
  - Productores de vanadio en el mundo.

Diagramas de flujo comerciales para la recuperación de vanadio.  
Importación y exportación de vanadio en México.

## 10. Bibliografía

Palabras clave: vanadio, propiedades del vanadio, procesos para la recuperación de vanadio, producción de vanadio, aplicaciones del vanadio, caracterización de muestras, lixiviación, diseño factorial, diseño de experimentos.

# 1. Resumen

La recuperación de vanadio alrededor del mundo es a partir de diversas fuentes. La escoria proveniente de plantas termoeléctricas se genera durante el proceso de combustión de combustóleo y es una de estas fuentes. Además, cuenta con un alto contenido de metales pesados entre ellos vanadio y se considera como un residuo peligroso. En diversos países esta escoria se trata para recuperar el vanadio y así disminuir su toxicidad; de esta forma se evita una posible contaminación ambiental, daños y repercusiones en la salud. En México, a pesar de contar con esta fuente de vanadio, no se lleva a cabo su recuperación y se exportan estas escorias como desechos, principalmente a E. U. A. En este país se recuperan los metales valiosos, los cuales se importan al país como productos terminados. Esta problemática se debe a la escasez de procesos que se ajusten a los requerimientos e infraestructura del país. Por lo anterior, es importante dirigir una investigación que busque la recuperación del vanadio a partir de escorias vanadíferas.

El presente trabajo busca recuperar el vanadio contenido en esta fuente a través de una lixiviación selectiva de las escorias, mediante experimentos factorialmente diseñados. Este trabajo consta de cuatro etapas: la primera fue la obtención y preparación de las escorias, seguida de una caracterización de las mismas; posteriormente, se realizaron pruebas preeliminares de tipo cinético y de agitación de soluciones y finalmente, a partir de los resultados obtenidos, se empleó un diseño factorial en el cual se estudió la influencia de las principales variables que afectan al sistema.

Se encontró que al aumentar la relación estequiométrica de reacción, la temperatura y la velocidad de agitación dentro de los rangos estudiados, se puede incrementar la recuperación de vanadio hasta en un 16%, 15% y 10%, respectivamente. Por lo anterior, se concluyen que el empleo de una lixiviación alcalina es selectiva y viable para la recuperación de vanadio contenido en este tipo de escorias.

## 2. Introducción

El vanadio se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre y en baja concentración. Esto ha ocasionado que se haya demorado mucho en emplearse industrialmente, quizá también a que los yacimientos de este metal son exigüos y a la dificultad de extraerlo de los mismos.

### Fuentes y reservas de vanadio a nivel mundial

El vanadio no se encuentra en estado nativo. Las fuentes primarias de vanadio incluyen minerales, concentrados, escorias metalúrgicas y residuos de petróleo. El vanadio se encuentra dentro de 65 minerales distintos ya que es el elemento N° 22 más abundante en la tierra y se encuentra en una concentración de 150 g/tonelada por lo cual es similar al zinc y más abundante que el cobre o el níquel. Sin embargo, este está extensamente distribuido y disperso, por lo que nunca se encuentra en estado puro pero si en combinación en distintos minerales entre los que incluyen a la carnotita

[ $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ], la roscoelita [ $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], la vanadita [ $\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_3\text{PbCl}$ ], la sulvanita [ $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{V}_2\text{S}_5$ ], la dadivita [titanato de Fe, U, V, Cr y tierras raras] y la patronita [ $\text{VS}_4$ ]; entre otros menos abundantes que generalmente contienen sales y óxidos de este metal en forma de  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  y  $\text{V}^{3+}$ . Otras fuentes incluyen arcillas ferro-vanadasas y meteoritos, depósitos de magnetita titano-ferrosa y rocas arenosas urano-ferrosas, entre otras [5].

El vanadio también se encuentra en grandes cantidades en forma de complejos metálicos y organometálicos en todos los petróleos crudos, materiales de origen fósil y en escorias y polvos procedentes de procesos de combustión. La concentración de vanadio en los petróleos del mundo es muy variable y depende del lugar de origen. Los petróleos de América contienen más vanadio; por ejemplo, en crudos provenientes de Venezuela las concentraciones van de 282 a 1,180  $\mu\text{g/g}$ , en la variedad atabasca de Canadá y la maya de México el contenido es de 640 y 243  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. En cenizas, escorias sólidas u hollín se pueden encontrar de 600 a 700  $\mu\text{g/g}$  [3, 5]. La cantidad total de vanadio contenida en fuentes de vanadio en el mundo se ha estimado en 56 millones de toneladas del metal. Se encuentra distribuido principalmente en cuatro tipos de depósitos. Cerca del 50% del total del vanadio está en depósitos de magnetitas titanoferosas; un 35% se encuentra en los depósitos del tipo fosforicos; el 15% restante está dividido entre los depósitos de minerales de hierro con bajo contenido de titanio y del tipo Minette, el crudo de petróleo y algunas arenas. El vanadio entra al medio ambiente principalmente desde fuentes naturales y de la incineración de combustibles de petróleo.

## Recuperación de vanadio en el mundo

En 1990 se estimó que la producción mundial fue de 30,700 toneladas con cerca de 22 millones de toneladas métricas de reserva. Durante el 2001, la producción mundial alcanzo las 38,000 toneladas métricas obtenidas a partir de distintas fuentes. En el 2004 y 2005 se alcanzó la producción mundial de 40, 200 y 42, 500 toneladas respectivamente. Los países que juegan un importante papel en la recuperación y abastecimiento de vanadio alrededor del mundo son China, Sudáfrica y Rusia, seguidos de Australia, E. U. A, Canadá y Nueva Zelanda. E. U. A. es un exportador de productos de vanadio mientras que importa materiales vanadíferos en bruto. La cantidad exportada por E. U. A. es aproximadamente el 8.7 % del total. Exporta a Canadá, Alemania, Japón, Corea, México y Taiwán. Por otra parte, la actividad vanadífera de Canadá representa aproximadamente el 1% de la estimación global. Este país importa y exporta óxidos de vanadio, hidróxidos y ferrovanadio [20].

En Australia, China y Rusia existen minerales de magnetitas titanoferosas; Nueva Zelanda cuenta con arenas ferrosas ricas en vanadio; E. U. A. por su parte tiene fosfatos vanadíferos y minerales de uranio que son buenas fuentes para la obtención de óxidos de vanadio y vanadatos de amonio.

También existen importantes depósitos de vanadio en Centro y Sudamérica (México, Venezuela, Perú, Brasil, Chile y Argentina). En México existen dos tipos de fuentes

generadoras de vanadio, como minerales producidos en las partes oxidadas de depósitos metálicos y a partir residuos sólidos provenientes de la combustión de combustibles de origen orgánico; sin embargo, no se tienen registros de la cantidad de vanadio que se recupera. Los depósitos metálicos que contienen vanadio se localizan en los estados de Guerrero, Zacatecas, San Luís Potosí, Hidalgo, Guanajuato y Chihuahua. Por otra parte, el crudo mexicano en promedio, contiene una gran cantidad de vanadio lo cual lo convierte en una buena fuente para la obtención de vanadio. En Venezuela, la principal fuente de recuperación de vanadio es a partir de residuos de petróleos con alto contenido de vanadio además de catalizadores gastados.

En Europa, otros países aparte de Rusia, como Finlandia, Noruega, Suecia, España, Polonia, Francia y Yugoslavia poseen diferentes fuentes de vanadio. Estos países cuentan con un buen número de métodos para la extracción de vanadio los cuales se emplean dependiendo de la fuente que provee la materia prima. Por ejemplo, Finlandia y Noruega obtienen el vanadio a partir de minerales de hierro mientras que, Francia lo obtiene a partir de la Bauxita.

En África, Burundi, Namibia y Zambia, cuentan con depósitos de vanadio. En Namibia, el vanadio se obtiene como subproducto en la producción de plomo y zinc.

En el continente asiático, los principales depósitos de vanadio están en China, India, Filipinas y Japón. Japón procesa sus residuos para obtener vanadio.

Solamente E. U. A. y Japón han sido capaces de recuperar cantidades significantes de vanadio a partir de residuos petroquímicos [5].

## Producción de vanadio y sus compuestos

Los procesos empleados para la obtención de vanadio o algún otro de sus compuestos dependen en gran parte de la fuente de recuperación. A continuación se mencionan en forma general algunos procedimientos para su obtención.

### Obtención de vanadio

El vanadio puro es difícil de producir debido a que se contamina fácilmente con otros elementos. Los procesos para obtener el vanadio en forma metálica incluyen la reducción con metales alcalinos o alcalinotérreos, descomposición térmica, lixiviación, extracción por solventes e intercambio iónico y refinación electrolítica.

### Obtención de $V_2O_5$

La producción mundial de pentóxido de vanadio se estima en 60, 000 toneladas métricas por año de las cuales el 40% son originarias de Sudáfrica, mientras que China y Rusia contribuyen en un 25% y 20% respectivamente. Los procesos empleados en la producción del pentóxido son: la tostación ácida y la alcalina. Las distintas fuentes de vanadio son trituradas, secadas y finalmente molidas y mezcladas con sales de sodio y llevadas a la tostación para formar metavanadato de sodio. Posteriormente se agrega ácido sulfúrico para precipitar el vanadio en forma de pentóxido. La tostación alcalina

es el principal proceso de extracción de vanadio a partir de escorias vanadíferas. El pentóxido de vanadio es anfótero.

## Obtención de FeV

El ferrovanadio se comercializa en forma de aleación con porcentajes de 40%, 60% y 80% de vanadio. Casi todo el ferrovanadio es producido a partir del pentóxido por medio de una reducción. Los procesos que involucran reducción metalotérmica para extraer vanadio consisten en métodos aluminotérmicos y calciotérmicos. Los procesos aluminotérmicos reducen el óxido de vanadio a metal mientras que se disuelve en el hierro fundido para producir ferrovanadio. Los altos grados son producidos por medio de reducción electrotérmica en hornos eléctricos. Las aleaciones especiales son producidas por reducción aluminotérmica de óxidos de vanadio seguido de un proceso de refinación al vacío. Las cenizas y escorias de plantas termoeléctricas son concentradas y reducidas con silicio en un horno para convertirlas en ferrovanadio.

## Otros compuestos

Los minerales de uranio con vanadio y el coque usado en Venezuela pueden ser lixiviados con ácido sulfúrico o someterse a un proceso de extracción por solventes. Las soluciones son oxidadas para recuperar el vanadio de las sales orgánicas. La precipitación se realiza con sulfato de amonio para producir polivanadatos o a través de un intercambio iónico para precipitar vanadatos de amonio controlando el pH. Los catalizadores vanadíferos y residuos de hidrocarburos son digeridos con ácido sulfúrico e inyecciones de dióxido de azufre y la solución resultante se oxida para remover las impurezas y después se precipitan polivanadatos y/o vanadatos de Ca o Fe.

## Consumo y aplicaciones del vanadio

El consumo de vanadio se distribuye en las siguientes aplicaciones: industria del acero al carbón 34%, aceros de baja aleación 26%, aceros de alta aleación 19%, aceros para herramientas 6% y otras aplicaciones 15%, entre las que se encuentran la industria no ferrosa (aleaciones con titanio, aleaciones con aluminio, etc.) y la industria química (en forma de pentóxido principalmente). De acuerdo con lo anterior, el 85% del vanadio producido se emplea como ferrovanadio o como aleante del acero. El vanadio se disuelve parcialmente en la ferrita, aumenta la resistencia y ductilidad de la aleación. Adicionado en cantidades que van de 0.1 a 0.5% al acero, produce un tamaño de grano más fino y uniforme y reduce la tendencia al crecimiento de grano durante el tratamiento térmico. Es un elemento formador de carburos muy estables los cuales le confieren resistencia y dureza al acero, además de que estos muestran una tendencia muy pequeña a segregarse a temperaturas elevadas [5].

A principios del siglo XIX, el vanadio ya era utilizado en aleaciones empleadas en la fabricación de ejes, engranes y cigüeñales como la del modelo “T” y en otros modelos de Ford por su dureza y resistencia a la fatiga. La alta resistencia a la tensión y dureza del

vanadio han hecho que sea un buen elemento formador de aleaciones tales como Ni-V, Cr-V y Fe-V. Algunas cajas de transmisión, ejes de ruedas y cigüeñales, engranajes y otros componentes críticos además de resortes, se fabrican de aceros al Cr-V. Forma parte de aceros inoxidables y de aceros resistentes a la corrosión usados en instrumentos quirúrgicos y herramientas. Forma aleaciones principalmente con aluminio, titanio, boro, cromo, níquel, manganeso y tungsteno. Al alearse con aluminio proporciona un esfuerzo adicional a las aleaciones de titanio usadas en misiles, en componentes de reactores nucleares y en aviación. El vanadio en forma de láminas delgadas es empleado como un agente de unión para vestir el acero con titanio en la industria aeroespacial. Se utiliza en materiales de superconductividad ya que forma parte de algunos imanes superconductores. También es importante en la industria de la energía atómica debido a su baja sección de captura de neutrones aparte de emplearse como modificador en lámparas de vapor de mercurio y de usarse como material para rayos X.

El pentóxido se usa comúnmente como catalizador en la síntesis de compuestos químicos como en la conversión del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  durante la producción del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y anhídrido maleico que es un químico requerido para producir resinas de poliéster y fibra de vidrio. En forma de óxido presenta una gran actividad química, así como una facilidad para cambiar de valencia por lo que cuenta con una gran cantidad de energía libre. Este compuesto también se emplea en cerámica, en pinturas de aplicación común y en colorantes para fotografía y cinematografía. El consumo de vanadio en la industria agrícola es para elaborar fungicidas e insecticidas además de micro nutrientes en fertilizantes [2, 5, 7, 8, 14].

## Contaminación y daños asociados al vanadio

En la naturaleza, el vanadio no se encuentra en forma pura, por sus propiedades intrínsecas es propenso a reaccionar con otros elementos. Su liberación en la atmósfera es principalmente ocasionada por la actividad humana, por lo que es considerado un contaminante ambiental. El vanadio y sus principales componentes son tóxicos por lo que su manejo es de cuidado. El estado de oxidación dicta el riesgo a la salud bajo exposición. El pentóxido de vanadio es más tóxico que la forma elemental. La fracción respirable de polvos reportada para el pentóxido es cercana al  $0.05 \text{ mg/m}^3$  durante un tiempo aproximado de ocho horas. Una exposición crónica puede dar como resultado la inflamación de bronquios y traquea, severa irritación de ojos y piel, edema pulmonar e intoxicación.

Se ha estimado que de las 64 mil toneladas de vanadio descargadas anualmente, alrededor del 91% son producto de la actividad industrial, de la combustión de petróleo, de carbón y de aceites pesados y el resto son derivadas de la erosión del suelo, emisiones volcánicas, incendios forestales y otros procesos biogénicos [8].

Los niveles en el ambiente dependen de las condiciones climáticas, la posición geográfica y las condiciones de urbanización, entre otros factores. En grandes urbes se han detectado concentraciones en el aire que van de  $0.15$  a  $1.4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  y en áreas rurales cantidades menores a  $0.024 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . Para la Ciudad de México se han reportado valores

que alcanzan  $0.114 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en aeropartículas de  $10 \mu\text{m}$  y  $0.093 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en las de  $2.5 \mu\text{m}$ , datos que coinciden con las cantidades encontradas en otras localidades con intensa actividad industrial de Europa y Estados Unidos de América.

El desgaste de las rocas oceánicas y de los minerales terrestres libera vanadio en el agua y en el aire. Se considera que la concentración promedio de este metal en el suelo es alrededor de  $100 \mu\text{g}/\text{g}$  de peso seco, pero en suelos cercanos a plantas metalúrgicas los valores superan los  $400 \mu\text{g}/\text{g}$  [7, 10].

Existen problemas asociados a las escorias del proceso de combustión del combustóleo en la zona de alta temperatura de las calderas. Estas escorias generan corrosión y ensuciamiento en la región de alta temperatura ya que las impurezas metálicas contenidas en ella forman depósitos. Estos depósitos son compuestos cuyos puntos de fusión se encuentran próximos a la temperatura del metal de los tubos del generador de vapor. Los depósitos extraídos de la zona de alta temperatura están constituidos básicamente de: vanadio, azufre, sodio, níquel y hierro. Durante la combustión, el vanadio, cualquier que sea su estado de oxidación, reacciona con el oxígeno y forma óxidos de vanadio. Uno de los compuestos formados es el pentóxido de vanadio, cuyo punto de fusión es de  $667^\circ\text{C}$ . El pentóxido de vanadio se combina con compuestos de sodio, níquel y hierro formados en la combustión para originar compuestos “orto, meta y para” vanadatos de sodio, níquel y hierro de bajos puntos de fusión. Estos compuestos son los principales causantes de la corrosión [19].

### 3. Problemática

Actualmente, una de políticas prioritarias es la preservación del medio ambiente en todas sus actividades. La industria química involucra la explotación de compuestos orgánicos (por ejemplo los hidrocarburos) e inorgánicos (por ejemplo los minerales), su procesamiento, almacenamiento y distribución y la elaboración de nuevos productos de calidad internacional. Los nuevos escenarios mundiales incorporan conceptos de integración económica y globalización de mercados, que tienden a uniformar metas de eficiencia en la industria, a equiparar sus niveles de competitividad y a cumplir con normas ambientales cada vez más estrictas. El establecimiento de una legislación ambiental en México, acorde con sus necesidades ha coadyuvado a establecer compromisos realizables y a acrecentar de manera significativa la anteriormente reducida cultura ambiental.

En lo referente a los residuos generados por la industria, existen importantes avances tecnológicos a nivel mundial como los principios de reciclaje de residuos y utilización de los subproductos como las escorias de combustión, pero también grandes errores como la selección inadecuada de sitios y procedimientos, para confinar residuos peligrosos. Uno de los principales residuos que se les confiere el carácter de peligroso es la escoria de las calderas y calentadores. En las plantas termoeléctricas, durante el proceso de combustión del combustóleo, se generan escorias con un alto contenido de metales pesados entre ellos el vanadio (alrededor del 25% pentóxido de vanadio) las cuales se retiran del hogar durante el mantenimiento general de las calderas y son desechados sin tener en cuenta los posibles daños.

En la actualidad, debido a las disposiciones legales en materia ambiental cada vez más rigurosas, un gran número de compañías en diversos países se ven forzadas a dar un tratamiento a estas escorias para disminuir su toxicidad y de esta forma evitar una posible contaminación ambiental, daños y repercusiones en la salud. Una de las tareas prioritarias es manejar y tratar adecuadamente estos residuos. Para lograrlo se deben seguir los lineamientos que se han trazado a nivel mundial, aunque es necesario proponer sistemas alternos de acuerdo a los requerimientos de cada país. En México, a pesar de contar con esta fuente de obtención de vanadio, no se lleva a cabo la extracción del metal. Dado que a estas escorias no se les realiza algún proceso, esta fuente de vanadio es exportada como desecho principalmente a E. U. A. Este país recupera los metales valiosos y exporta el producto terminado a distintos países entre ellos México. Esta problemática, se debe, evidentemente a la escasez de procesos que se ajusten a los requerimientos e infraestructura del país por lo que es importante dirigir una investigación que considere la recuperación del vanadio a partir de esta fuente.

Por todo lo anterior, sería benéfico implementar un método de extracción de vanadio, ya que se lograría entre otras cosas disminuir el costo de diversos procesos en los que se emplea el vanadio en la industria nacional además, de evitar emisiones de este metal al ambiente.

El presente trabajo plantea un método para la extracción de vanadio mediante técnicas hidrometalúrgicas, específicamente el empleo de la lixiviación selectiva del vanadio. Sin embargo, para que un proceso como la lixiviación de las escorias vanadíferas pueda implementarse, primero se debe tener en cuenta sus ventajas y desventajas. A pesar de

que el vanadio es considerado un elemento tóxico, este elemento tiene valiosas propiedades como resistencia a la corrosión, a la fatiga y al esfuerzo, además confiere un alto grado de dureza en los aceros, por lo que se ha convertido en un metal necesario para diversos procesos y aplicaciones tecnológicas lo cual justifica ampliamente su recuperación.

El propósito de este trabajo es desarrollar un proceso que conduzca a manejar adecuadamente este tipo de escorias. Por lo anterior, se pretende que esta sea una alternativa para la recuperación de vanadio contenido en este tipo de residuos.

## 4. Revisión de la literatura

En el presente capítulo se presenta la historia del vanadio, sus métodos de recuperación y otros conceptos importantes para comprender la importancia de este elemento.

### Historia del vanadio

La historia del vanadio empieza en el año 1801 con una identificación tentativa del elemento por parte de un profesor de la escuela de mineralogía de la ciudad de México llamado Andrés Manuel Del Río quien descubrió el elemento en un mineral de plomo de Zimapán en el estado de Hidalgo, México (vanadita  $[\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_3\text{PbCl}]$ ). El descubrimiento fue comunicado a la academia de Ciencias de París por Barón Alexander Von Humboldt. Del Río nombro primeramente a este elemento como *Pancromio* en relación a la variedad de colores entre sus óxidos, pero después cambio el nombre a *Eritronio* debido al color rojo transmitido a sus sales cuando se trataban con ácidos. Sin embargo, Del Río llegó a dudar de su descubrimiento y empezó a creer que solamente estuvo trabajando con cromatos de plomo básicos y no con un nuevo elemento.

En 1803, Del Río dio a Alexander Von Humboldt distintas muestras de su mineral de plomo, las cuales llegaron a manos de Friedrich Wohler en Alemania y a Collet-Descotils en Francia. En 1805 Descotils publico los resultados de su investigación sobre los minerales de plomo de Del Río de Zimapán y confirmaron la conclusión errónea de Del Río que el mineral solamente contenía plomo y no un nuevo elemento.

En el año de 1830, Nils Gabriel Sefstrom, un fisicoquímico sueco que trabajaba con J.J. Berzelius, descubrió un nuevo elemento en un mineral de Fe de la mina del distrito de Smaland en Suecia. Los componentes de este nuevo elemento producían bellos colores lo cual incito a Sefstrom a llamarlo Vanadio en honor a una diosa de la mitología nórdica llamada vanadis. Después de enterarse del descubrimiento de Sefstrom, Wohler estudió muestras del mineral de plomo de Del Río y demostró que el elemento descubierto por el investigador mexicano y el encontrado por Sefstrom era el mismo.

El vanadio metálico no se preparó hasta el año 1867, por Henry Enfield Roscoe, mediante la reducción de tricloruro de vanadio,  $\text{VCl}_3$  con hidrógeno. No se produjo vanadio altamente puro hasta 1925. En esta fecha, se obtuvo vanadio metálico con 99.7% de pureza a partir de la reducción de pentóxido de vanadio con calcio metálico; proceso llevado a cabo por los químicos americanos J. W. Marden y M.N. Rich [5].

### Propiedades del vanadio

#### Química del vanadio

El vanadio (V) tiene un peso atómico de 50.9415, gravedad específica de 5.96 y punto de fusión de  $1910^\circ \text{C}$ . Pertenece al 5º grupo de la tabla periódica junto con el niobio y el tantalio. Es un metal de transición por lo que cuenta con un elevado punto de fusión y buena resistencia a la corrosión a bajas temperaturas. El vanadio cuenta con cuatro isótopos de los cuales los más abundantes son:  $^{50}\text{V}$  (0.24%) y  $^{51}\text{V}$  (99.76%). El vanadio se considera como uno de los elementos más duros además de que en estado metálico

presenta muy buen brillo. El metal es soluble en  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  y alcohol pero insoluble en  $\text{HCl}$ . Presenta buena resistencia a la corrosión ante una gran variedad de ácidos y bases. En estado metálico es usualmente de un color acero grisáceo. Se conocen gran cantidad de compuestos inorgánicos de vanadio.

El pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), es el compuesto más comercial. Es una sal de color amarillo-rojizo con punto de fusión de  $690^\circ\text{C}$  y punto de ebullición de  $1750^\circ\text{C}$ . Es un agente oxidante y se emplea como catalizador y como colorante. Además, es un agente químico peligroso, su límite de exposición en polvos y humos es de  $0.05\text{ mg/m}^3$ . El trióxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ) se funde a  $1970^\circ\text{C}$ . Es una sal de color negro que al contacto con el aire se cristaliza de manera gradual en índigo-azulado formando tetróxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_4$ ). Se descompone al ser calentado produciendo humos muy tóxicos. El  $\text{V}_2\text{O}_4$  es un polvo azul-negro que se usa para catalizar varias reacciones a temperaturas elevadas; es muy irritante y se funde a  $1976^\circ\text{C}$ .

Otros compuestos de interés comercial e industrial son el metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), metavanadato de sodio ( $\text{NaVO}_3$ ), ortovanadato de sodio ( $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ), sulfato de vanadilo ( $\text{VOSO}_4$ ), oxidiclورو de vanadio ( $\text{VOCl}_2$ ) y tricloruro de vanadio ( $\text{VCl}_3$ ), los cuales se disuelven en agua o en medio ácido. En medio básico los compuestos en estado de oxidación  $3+$  pueden formar  $\text{V}^{5+}$ . En solución, el metal de las sales de  $\text{V}^{3+}$  son atacadas lentamente por el agua para formar  $\text{V}^{4+}$ . [2, 7, 8, 10, 17].

## Propiedades físicas del vanadio

El vanadio tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y no sufre ninguna transformación alotrópica. El parámetro de red para el vanadio puro es  $0.30240\text{ nm}$ . El vanadio puede tener una cantidad considerable de elementos como el hidrógeno, el nitrógeno y el oxígeno en solución sólida y la presencia de estos elementos incrementa su parámetro de red del vanadio. La densidad del vanadio es baja, es 22% más ligero que el Fe y 28% más que el Ti. Su conductividad térmica es significativamente menor que la del Cu pero es mayor que la de Ti. La resistividad térmica incrementa linealmente con un incremento en la concentración de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  disueltos, mientras que la susceptibilidad magnética específica disminuye conforme aumenta la concentración de estos elementos [5].

## Procesos para la recuperación del vanadio

El vanadio a nivel global se recupera ya sea como vanadio metálico, ferrovanadio FeV, óxido o algún otro componente (vanadatos, metavanadatos y polivanadatos).

Los principales procesos que se emplean para su extracción abarcan tostación-lixiviación (ácida/neutra/alcalina), lixiviación alcalina directa y lixiviación ácida directa, seguidos de métodos de precipitación con sales de sodio, calcio o amonio [5].

## Procesos hidrometalúrgicos

Los procesos de lixiviación en hidrometalurgia están relacionados con la disolución química de los concentrados o mena que se están procesando para formar una solución que contenga a los metales que han de recuperarse. Tal lixiviación de los elementos

deseados se hace en forma selectiva, a fin de separarlos del resto del material no deseado el cual queda como producto insoluble.

Desde el punto de vista económico es importante establecer condiciones de lixiviación en las que se disuelvan los elementos deseados tan rápidamente como sea posible, y la temperatura, la agitación y la concentración del reactivo, son las principales variables controlables que influyen en el régimen de lixiviación <sup>[16]</sup>.

Al emplearse un proceso de lixiviación para extraer algún metal es necesario tener en cuenta entre otras cosas algunas características que debe tener el agente lixivante. Este debe ser de bajo costo, debe tener capacidad para disolver selectivamente al metal deseado, se debe conseguir y manejar con facilidad y no debe corroer en exceso el equipo.

Los reportes indican que para el vanadio contenido en escorias, la lixiviación alcalina resulta más selectiva <sup>[5, 7]</sup>.

### Lixiviación alcalina

La lixiviación alcalina de vanadio no es un proceso muy efectivo para la disolución total de vanadio, pero tiene la gran ventaja de presentar una alta selectividad. Las soluciones obtenidas por medio de este proceso tienen una alta pureza. La lixiviación alcalina de vanadio generalmente involucra el uso de altas temperaturas y/o altas presiones para obtener un mayor porcentaje de disolución de vanadio. Este proceso se ha empleado en minerales urano-vanadíferos, escorias de caldera y cenizas. El NaOH, es el agente que más se emplea a nivel industrial <sup>[5]</sup>.

### Lixiviación ácida

La lixiviación ácida es un proceso efectivo pero no es selectivo por lo que, las soluciones vanadíferas obtenidas son usualmente impuras. La lixiviación de escorias vanadíferas en medios ácidos no disuelve más del 35% de vanadio, por lo que es necesario usar altas concentraciones del agente a emplear. La lixiviación por medios ácidos se ha utilizado para procesar minerales urano-vanadíferos, catalizadores gastados, escorias de calderas y cenizas. Comúnmente se emplea HNO<sub>3</sub>, HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A nivel industrial, el ácido sulfúrico se emplea más frecuentemente. El HNO<sub>3</sub> y el HCl son igual de efectivos o más que el primero, pero son más caros para emplearlos regularmente. La lixiviación ácida, usualmente con una solución de ácido sulfúrico descompone los compuestos de vanadio (vanadatos de calcio, hierro y magnesio) y causa la disolución de vanadio <sup>[5]</sup>.

### Procesos pirometalúrgicos

También se procede de forma directa con una calcinación de distintos residuos de petróleo como escorias, cenizas o catalizadores gastados con ayuda de agentes reductores como FeSi, Ca y Al en hornos de inducción u hornos de arco eléctrico para producir directamente una ferro aleación <sup>[5]</sup>.

### Ventajas de cada proceso

Tanto los procesos hidrometalúrgicos como los pirometalúrgicos presentan ciertas ventajas y desventajas. La decisión de emplear ya sea uno u otro proceso, depende

principalmente de la fuente de recuperación de vanadio. En la mayoría de los casos, el mineral que se lleva a lixiviación es de tal naturaleza que por alguna razón no responde con facilidad a la extracción de los metales por tratamiento pirometalúrgico, o bien, puede suceder que el proceso de lixiviación sea más simple de usar, o que la ley del mineral sea demasiado baja para justificar otro tratamiento que el hidrometalúrgico, el cual aunque es más lento es menos costoso.

## Lixiviación de escorias vanadíferas

En las termoeléctricas, al quemar algún combustible o coque de petróleo, se producen dos tipos de residuos. Los residuos producidos directamente dentro del horno y depositados en la zona de alta temperatura o afuera de los tubos de la caldera son conocidos como escorias de caldera vanadíferas. El otro residuo es depositado a la salida del horno y usualmente es recolectado a partir de precipitadores electrostáticos. Este residuo se conoce como cenizas volátiles o cenizas del precipitador electrostático [5].

## Composición química

Una escoria de caldera esta constituida principalmente por óxidos y sulfatos. En estos se encuentra vanadio, magnesio, níquel, hierro, calcio, sodio y carbón. El zinc, cromo y el cobre se encuentran solo en trazas. La escoria de caldera puede contener entre 4.4 – 19.2% de vanadio y de 0.2 a 0.5% de níquel. Cuentan principalmente con níquel y hierro, por lo cual a estos dos elementos también se les estudia conjuntamente con el vanadio [5].

## Proceso comercial

Las escorias vanadíferas se muelen a <100 mallas y se lixivian con solución de NaOH a 112°C por 4 horas. Se usa como lixiviante una solución acuosa con concentración 8 M y una densidad de pulpa de 380 g/L. Después de la lixiviación la solución es filtrada y el residuo se somete a más ciclos de lixiviación con NaOH fresco. El ciclo se repite una vez más. Solamente el 45% de vanadio es disuelto en la primera etapa de lixiviación. Un 16% de vanadio adicional entra en solución en el segundo ciclo y otro 8% en el tercer ciclo. Después del tercer ciclo solamente un total de 67% del vanadio contenido en la escoria se disuelve.

Los residuos contienen el 33% restante y son lixiviados con HCl 8 M. El vanadio se disuelve muy selectivamente a partir de escorias si se emplea NaOH. Ni el níquel y el hierro son disueltos por este agente. Por lo tanto, la solución resultante es muy pura; el 99% del contenido metálico en la solución es vanadio y se precipita directamente a partir de esta solución sin emplear alguna otra operación para purificarla.

Por otro lado, el HCl no es un agente lixiviante selectivo. Solamente se obtiene por medio de este, una tercera parte del vanadio contenido en las escorias y la solución resultante esta enormemente contaminada con hierro, níquel y magnesio. Esta solución se purifica empleando extracción por solventes (TBP, LIX 64N, D2EHPA y TOA). A partir de la solución se extrae primeramente al hierro usando TBP. La solución resultante la cual aun contiene vanadio y níquel es tratada con amonio para aumentar

su pH a 6. El níquel y vanadio son extraídos en conjunto con 25% en volumen de LIX 64N en queroseno. De esta última solución se extrae al níquel empleando HCl diluido 0.3 M y subsecuentemente, el vanadio se extrae usando HCl concentrado 6 M. La última solución contiene 80% del vanadio original presente en los residuos. Parte del vanadio que se ha perdido se ha ido tanto con el hierro como con el níquel.

En este proceso se obtiene vanadio puro en dos etapas. Dos terceras partes del vanadio presente originalmente en las escorias se recupera directamente como una solución pura por medio de la lixiviación con NaOH. La cantidad de vanadio remanente es una tercera parte del original en la escoria y es recuperada por medio de la lixiviación del residuo con HCl y purificado por extracción por solventes. Finalmente un 94% del vanadio contenido en esta fuente es recuperado en forma de solución pura [5].

## Sistemas multipartículas

Un sistema multipartícula consiste de un conjunto de partículas que constituyen la fase dispersa, y un medio que rodea a las partículas y viene a ser la fase continua en un proceso. Este tipo de sistemas se encuentran frecuentemente en metalurgia extractiva y son de naturaleza dispersa. Por ejemplo, las partículas empleadas en un proceso, poseen una amplia distribución de propiedades como el tamaño, la composición mineralógica, etc. En algunos casos, la distribución de propiedades del material se suprime al representar un conjunto completo de partículas mediante un tamaño “promedio” [16].

## Tamaño de partícula

La distribución de tamaños de partícula en un proceso tiene un gran efecto sobre la cinética global. Mientras menor es el tamaño promedio de partícula en el proceso, mayor es la rapidez global de reacción. Sin embargo, el tamaño promedio de partícula por sí solo no es suficiente para caracterizar por completo la respuesta a la lixiviación.

Cuando la variación alrededor de la media dentro de una distribución es pequeña, se obtienen bajas velocidades iniciales de reacción y velocidades relativamente altas para etapas avanzadas de lixiviación. A valores más grandes de variación, se obtienen altas velocidades iniciales de reacción y bajas velocidades en las etapas avanzadas de la lixiviación. Esto sucede debido a que para valores crecientes de coeficiente de variación se produce una mayor abundancia de diámetros tanto grandes como pequeños (con respecto a la media) en la población. Las partículas pequeñas son lixivadas rápidamente produciendo la forma inicial de las curvas, mientras que las partículas grandes se lixivian lentamente produciendo la forma de las curvas en las etapas avanzadas de lixiviación [16, 18].

## Caracterización de partículas

Es necesaria una caracterización adecuada de las partículas, como prerrequisito para cuantificar el comportamiento de un sistema particulado. La caracterización adecuada involucra la identificación de aquellas propiedades de las partículas que son importantes para el sistema específico de interés y subsecuentemente, la medición experimental de estas propiedades en partículas individuales. La identificación de un grupo mínimo de propiedades, necesario para describir el comportamiento de un sistema, requiere de un

completo entendimiento de la cinética de las partículas individuales tanto para cambios químicos como físicos. No existe en general un método práctico para determinar unívocamente el tamaño de partícula, la forma, la composición, etc. Todos presentan problemas similares de singularidad para analizar las propiedades de partículas heterogéneas con formas irregulares <sup>[16, 18]</sup>.

## Cinética de lixiviación de partículas

Desde el punto de vista de la cinética de los procesos, son múltiples las condiciones que pueden alterar la respuesta de una partícula. En general, un estudio de la cinética de reacción puede proporcionar datos valiosos en ingeniería, que conducen de la operación a escala laboratorio a las pruebas piloto y a la operación en escala completa. Una buena interpretación de los resultados nos lleva a una elección correcta del mecanismo controlante del proceso.

## Transporte de masa en procesos de lixiviación

Los procesos de lixiviación ocurren en etapas o mecanismos de los cuales uno o más pueden ser controlantes. Estas son: transporte de los reactivos para ponerse en contacto, reacción de los reactivos entre sí y difusión de los productos para separarse una vez que se han formado. La temperatura puede separar fácilmente las etapas 1 y 3 de la 2, ya que la energía de activación para la difusión en solución es del orden de 5 kcal o menor. La etapa 2 puede identificarse a partir del estudio del efecto de la temperatura, puesto que las energías de activación involucradas generalmente se encuentran entre 10 y 25 kcal <sup>[16]</sup>.

## Efecto de variables sobre el transporte de masa

En muchos casos el mecanismo controlante de la difusión puede ser eliminado mediante un aumento en la agitación de la solución o por una disminución de la temperatura. El efecto de la temperatura sobre la rapidez en procesos de difusión puede cambiar a un control difusivo a temperaturas elevadas. En sistemas que involucren la difusión o la precipitación de un sólido, la difusión a través de la capa límite a la intercara sólido-líquido puede controlar la velocidad del proceso. Bajo condiciones de agitación constante, el espesor de esta zona permanece constante y pronto alcanza la condición de estado estacionario, en el cual la cantidad de material que entra a la zona es igual a la cantidad que sale de ella. Generalmente es necesaria la agitación de las pulpas para maximizar la cinética y por razones económicas se desean tiempos de reacción cortos. Al aumentar la agitación, el espesor tiende al espesor efectivo mínimo de la capa límite de solución adyacente a una superficie sólida. Sin embargo, la difusión a través de esta capa puede aun ser controlante. Se necesita conocer la velocidad de transferencia de masa o la energía de activación para determinar si es la difusión a través de la capa límite o la reacción en la superficie la que controla la cinética <sup>[16]</sup>.

## 5. Objetivo

El principal propósito de este trabajo es la recuperación de vanadio contenido en escorias vanadíferas producidas durante la combustión del combustóleo mediante un proceso de lixiviación alcalina factorialmente diseñado. Este objetivo se logrará al desarrollar las siguientes actividades:

- Investigar y determinar el efecto de las variables que tienen una gran influencia en el proceso de lixiviación de escorias vanadíferas.
- Realizar una extracción selectiva de vanadio mediante el empleo de un experimento factorialmente diseñado con el fin de encontrar las condiciones más adecuadas para la extracción del vanadio.

## 6. Procedimientos experimentales

Los procedimientos experimentales se divide en cuatro secciones: obtención y preparación de una muestra representativa, caracterización de la escoria, lixiviaciones preeliminares y lixiviaciones por medio de un diseño factorial.

### Obtención y preparación de la muestra

En esta sección, se presentan los procedimientos empleados para llevar a cabo la preparación de una muestra representativa de escoria.

#### Obtención de la muestra

Para realizar las pruebas de experimentación se obtuvo una muestra representativa de escorias, procedentes de las cámaras de combustión de la central termoeléctrica “Francisco Pérez Ríos” ubicada en Tula, Hidalgo. Se recibieron 30 kg de escoria en diversos tamaños y formas de partículas

#### Preparación de la muestra

Las escorias vanadíferas se sometieron a una serie de procesos de conminución, necesarios para obtener una muestra representativa con tamaño de partícula conveniente, para facilitar la lixiviación de las escorias. Primeramente, el total del material recibido se trituró y luego se coneó y cuarteó hasta obtener una muestra representativa de 5kg.

#### Trituración

Se tomó la muestra de 5 kg. de escoria y se trituró en una trituradora de quijadas marca Denver, hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 1 cm. de diámetro. Posteriormente, se realizó una división de la muestra, empleando un separador de ranuras; hasta quedar solamente 2 kg de muestra.

#### Molienda

La muestra pulverizada de 2 kg se dividió en partes de 400 g, las cuales se molieron individualmente en un molino de bolas durante 20 minutos. Posteriormente, cada una se tamizó para recuperar aquellas partículas que alcanzaron un tamaño menor a los 150  $\mu\text{m}$  (número de malla 100). El proceso continuó hasta que toda la muestra de 2 kg. Fue completamente molida hasta este tamaño de partícula.

Este material se consideró la muestra representativa de todo el lote; se homogeneizó y de aquí se tomaron todas las cantidades de escoria que se mencionan posteriormente en este trabajo.

## Caracterización de la escoria vanadífera

Antes de iniciar con las pruebas de lixiviación se realizó una caracterización de la escoria. La caracterización de escorias consta de los siguientes procedimientos:

### Análisis granulométrico

Para el análisis granulométrico, solo se consideraron las mallas con aperturas U. S. A. Standard Testing Sieve de 150  $\mu\text{m}$ , 105  $\mu\text{m}$ , 74  $\mu\text{m}$ , 62.5  $\mu\text{m}$ , 45  $\mu\text{m}$  y menores a 45  $\mu\text{m}$  que corresponden a las mallas número 100, 150, 200, 250, 325 y receptor de finos respectivamente. El procedimiento consistió en acomodar las cribas en orden descendente de apertura U. S. A. Standard Testing Sieve hasta llegar al receptáculo de finos “pan”; se pesó una muestra de 100 g de escoria ya molida y se agregó a la primera criba, malla número 100 (150  $\mu\text{m}$ ) y se tapó para colocar el arreglo en la maquina de tamizado marca W. S. Tyler. La muestra se cribó por un lapso de 15 min. y al término de éste, las cribas se separaron y se pesó la cantidad de muestra retenida en cada una de ellas y el “pan”.

### Observación menagráfica

Con ayuda de un microscopio petrográfico de luz polarizada, se observaron muestras de escoria para identificar en ella, los componentes cristalinos que las forman. Para realizar este estudio, se tomaron 4 trozos de la escoria con un tamaño aproximado de 1.5 cm. Las muestras se montaron en frío empleando resina y endurecedor marca Polidec dejándolas reposar por dos días y lavándolas al término de estos. Así, los trozos quedaron embebidos en cilindros de polímero. Luego se lavaron con agua deshionizada. Posteriormente, se desbastaron con lijas de SiC (100, 240, 320, 400 y 600) por lapsos de tiempo de 10, 10, 15, 15 y 45 minutos respectivamente y nuevamente se lavaron.

El pulido de las muestras se realizó en un pulidor marca Metaserv 200 empleando pasta de diamante y aceite lubricante Buehler en tres sesiones de 1 hora. Después se lavaron y secaron. Las muestras de escoria vanadífera se observaron empleando un microscopio óptico marca Nikon Optiphot de luz reflejada y polarizada, para observación en campo claro y oscuro, con cámara fotográfica de 35 mm. Las probetas fueron observadas y se tomaron fotos de las fases abundantes a distintos aumentos (50X, 100X, 200X y 500X).

### Análisis químico de la escoria

Se realizó la digestión de varias muestras de escoria de 0.1 g (con tamaño de partícula menor a 45  $\mu\text{m}$ ) para conocer la composición química de la escoria vanadífera.

Cada muestra se colocó en un vaso de teflón y se agregaron 4 ml de HF (al 48.6%), 6 ml de HNO<sub>3</sub> (al 70.8%) y 4 ml de HCl (al 38%). Después, se realizó la digestión de la escoria con la mezcla de ácidos, empleando un horno de microondas marca Perkin-Elmer por un lapso de 30 min., seguida de un periodo de enfriamiento de 30 min. Posteriormente, se vació a un matraz y se filtro. El licor se aforó a 100 ml con agua destilada y se tomó una alícuota de 200  $\mu\text{l}$ , la cual se aforó a 50 ml. Ésta última dilución, se empleó para conocer la composición química de la escoria con ayuda de un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer 3100 (EAA).

## Microscopía electrónica de barrido

Se preparó una muestra de escoria para su observación en el microscopio electrónico de barrido.

Se tomaron dos muestras de escoria que tuvieran un diámetro aproximado de 0.5 cm, se lavaron con agua destilada, se secaron y se montaron en el porta especímenes y se analizaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Se tomaron fotografías a diversos aumentos de las fases predominantes a una velocidad de barrido lenta y se anotaron observaciones de la morfología y composición química.

## Difracción de rayos X

Este procedimiento permite identificar los compuestos cristalinos no amorfos presentes en una muestra sólida, cuya abundancia es mayor al 5% en volumen.

Se tomaron dos muestras de escoria y se redujeron a polvo fino utilizando un mortero de ágata. Se montó cada uno en un porta muestras y se colocaron uno por uno en el difractómetro de polvos marca SIEMENS D – 5000, en el cual se analizó a una velocidad de barrido de  $2^\circ$  / min. Posteriormente, se realizó la interpretación por medio del procesador Diffract AT 3.3 Socabim Siemens 1993, el cual arrojó un conjunto de posibles compuestos cristalinos presentes en la muestra de escoria. La selección, se realizó, en base a la intensidad de los picos en los ángulos coincidentes y en la composición química de la muestra.

## Lixiviaciones preliminares

Se realizó una serie de pruebas con el fin de explorar el efecto del tiempo de lixiviación, la relación sólido/líquido y el tipo de agente lixivante. Con estas pruebas preliminares, se busca encontrar el tiempo y el agente lixivante adecuados para la extracción de vanadio mediante un estudio cinético, manteniendo constantes otras variables como el tamaño de partícula, relación sólido/líquido, velocidad de agitación y temperatura. También, se consideró conveniente realizar un estudio sobre la influencia de la velocidad de agitación en la relación sólido/líquido mediante una serie de pruebas de ensayo y error para determinar las condiciones de agitación que permitieran la adecuada suspensión de los sólidos en un determinado volumen de agente lixivante.

Tanto para las pruebas cinéticas como para las pruebas de ensayo y error, se emplearon los valores y las condiciones experimentales encontradas en la literatura [3, 5].

## Pruebas de agitación

Las pruebas de agitación, consistieron esencialmente, en mezclar una cantidad de muestra sólida con una cantidad de agua y observar si el sólido se suspendía en el líquido, empleando cierto nivel de agitación; si esto no ocurría, inicialmente, se cambiaba a una velocidad de agitación mayor, seguida de una prueba en la que se manejaba un volumen más grande de líquido y así sucesivamente. Las velocidades empleadas se muestran en la tabla No. 6.1

## Pruebas preliminares para la relación sólido/líquido

Para el estudio de la relación sólido/líquido, se realizaron un total de 12 pruebas considerando tres velocidades de agitación y cuatro variaciones en la relación sólido/líquido; estas pruebas se realizaron por un periodo de tiempo de 5 minutos y se empleó un tamaño de partícula menor a 45  $\mu\text{m}$ .

En estos experimentos no se consideró la posible influencia de la temperatura o de la concentración del agente lixivante. Para cada prueba, se pesó la cantidad de escoria y se le agregó el volumen de agua indicado en la relación, se agitó manualmente un poco y posteriormente se introdujo el matraz en el agitador orbital y se hicieron observaciones. Las relaciones utilizadas se muestran en la siguiente tabla:

| Tabla No. 6.1. Condiciones experimentales para el estudio de la relación sólido / líquido y la velocidad de agitación |                                  |     |      |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----|------|------|
| Velocidad de agitación (rpm)                                                                                          | Relación sólido / líquido (g/mL) |     |      |      |
|                                                                                                                       | 1:2                              | 1:5 | 1:10 | 2:30 |
|                                                                                                                       | 100                              | 100 | 100  | 100  |
|                                                                                                                       | 200                              | 200 | 200  | 200  |
|                                                                                                                       | 300                              | 300 | 300  | 300  |

## Pruebas preliminares cinéticas

Para las pruebas cinéticas, se hicieron variaciones de tiempo en las corridas experimentales desde una hasta ocho horas; en cada experimento se tomó una muestra de 5 gramos de escoria y se colocó en un matraz erlenmeyer de 250 ml (marca Nalgene), después se agregaron 35 ml de una solución 2M de NaOH; posteriormente, se introdujo el matraz en un agitador orbital de temperatura y agitación constante a las siguientes condiciones halladas en la literatura y frecuentemente empleadas en experimentos:

| Tabla No. 6.2                                                                    |                                            |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Condiciones experimentales para el estudio cinético de la lixiviación de vanadio |                                            |
| Temperatura                                                                      | 70° C                                      |
| Concentración del agente lixivante                                               | 2 M                                        |
| Tamaño de partícula                                                              | < 325 mallas (menores a 45 $\mu\text{m}$ ) |
| Velocidad de agitación                                                           | 225 rpm                                    |
| Relación sólido : líquido                                                        | 1:7 (g/mL)                                 |

Estas pruebas se realizaron a distintos tiempos 1 h, 2 h, 4 h, 6 h y 8 h. Al término de cada corrida experimental, el producto de lixiviación se filtró y se aforó el filtrado a 100 ml y se llevó a analizar, mientras que el residuo se secó y pesó.

## Diseño de experimentos para la lixiviación de escorias

El proceso de lixiviación de escorias es un sistema complejo que involucra una gran cantidad de variables independientes, también conocidas como factores.

El tiempo de reacción, el tipo de agente lixivante, la velocidad de agitación, la relación sólido / líquido, el tamaño de partícula y la temperatura, se encuentran entre las más importantes. Para simplificar el manejo de estas variables durante la etapa experimental, en este tipo de procesos se aplica un diseño experimental factorialmente concebido.

A partir de la información recabada en las pruebas preeliminares y en la literatura [3, 5, 6, 11, 14], se procedió a aplicar este diseño de experimentos con base en un análisis factorial que incluyera las variables determinantes en el proceso de lixiviación de la escoria vanadífera.

## Diseño factorial de experimentos

Un diseño experimental factorialmente diseñado es muy útil en experimentos en los que intervienen un gran número de variables, ya que permite estudiar sistemáticamente el efecto de éstos, sobre una respuesta o cambio en el nivel del factor. El diseño factorial  $2^k$  es particularmente útil en las primeras fases del trabajo experimental, cuando es muy probable que haya muchos factores por investigar.

La implementación de un diseño factorial en una experimentación, es principalmente con el fin de reducir el tiempo de experimentación, determinando las variables más significativas y cuantificando su efecto; además de esta ventaja, permite:

- a) Manejar un número elevado de variables independientes.
- b) Disminuir el número de corridas experimentales cuando se desea investigar el efecto de pocas variables independientes.
- c) Reducir los costos emanados de la experimentación.
- d) Explorar factores que pueden indicar tendencias
- e) Estudiar y medir posibles interacciones entre distintos factores
- f) Obtener evidencia en los resultados sin un análisis estadístico exhaustivo

La elaboración del diseño factorial, consiste primeramente, en la identificación de las principales variables involucradas en el proceso; después se procede a seleccionar a aquellas que se variarían durante la etapa experimental y a aquellas que se mantendrían fijas tomando como base, investigaciones previas [3, 5].

## Variables independientes fijas y su control

En trabajos previos relacionados al tema [3, 5], se menciona la importancia de ciertas variables en un proceso de lixiviación; la temperatura, el tiempo de reacción, el tamaño de partícula, el tipo y concentración del agente lixivante, la relación sólido/líquido y velocidad de agitación, son las variables que más se controlan en éste tipo de procesos; por lo cual, en el presente trabajo, se estudiará su respuesta y posible interacción.

### Tiempo de reacción

Es el tiempo requerido para que se lleve a cabo la reacción de la escoria con el agente lixivante. En base a los resultados obtenidos en las pruebas cinéticas preeliminares, se

decidió que el tiempo de reacción es un tiempo de 3 horas; este tiempo se empleó en las siguientes pruebas experimentales. Para medir esta variable se utilizó un reloj digital convencional.

#### Tamaño de partícula

Se decidió utilizar la muestra de escoria ya preparada y cuya distribución granulométrica fue determinada de acuerdo al procedimiento señalado.

#### Agente lixivante.

El agente lixivante utilizado fue el NaOH el cual se pesó justo al momento de su utilización y se alimentó al reactor en forma sólida.

#### Relación sólido/líquido

Esta relación define la cantidad de muestra sólida que se pone a reaccionar con un líquido, normalmente se expresa como gramos de muestra sólida/ml de líquido o solución.

En la literatura [3, 5], frecuentemente se manejan relaciones 1/4 y 1/5; sin embargo, se decidió realizar pruebas de agitación, para determinar si los sólidos podían suspenderse en este volumen y a diferentes velocidades de agitación.

#### Temperatura de reacción

Es la temperatura a la que la escoria reacciona con el agente lixivante.

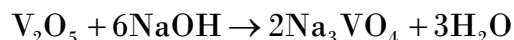
En la literatura señalan en forma reiterante [3, 5, 14], una temperatura alrededor de 120° C como el valor más conveniente para realizar pruebas experimentales; sin embargo, los valores que se manejaron para esta variable, dependieron principalmente de las limitaciones que presentó el equipo empleado.

#### Velocidad de agitación

Se refiere a movimiento de un líquido o una pulpa generado por acción neumática o mecánica. Implica la velocidad de interacción del sólido con el líquido. De igual forma, los valores que se emplearon para esta variable, se obtuvieron de la literatura y de las pruebas de ensayo y error. El control de esta variable, se realizó por medio del controlador de velocidad del sistema orbital.

#### Relación estequiométrica

La relación estequiométrica, derivada de la ecuación balanceada, se usa para determinar las cantidades esperadas de productos para una cantidad dada de reactivos. Para su estimación, se supondrá que dentro de la escoria, el vanadio se encuentra presente únicamente como V<sup>5+</sup> dado que según las condiciones en el proceso de combustión, sería el catión más estable y por lo tanto se encontraría en mayor porcentaje. Reacciona con el hidróxido de sodio de la siguiente forma:



### Concentración del agente lixivante

Los valores empleados, se obtuvieron de igual manera de investigaciones anteriores [3, 5, 14].

### Variables dependientes o respuestas

En esta investigación, se desea determinar el posible efecto de la temperatura, la velocidad de agitación, la relación estequiométrica y la concentración del agente lixivante sobre la recuperación de vanadio presente en la escoria.

Las variables dependientes a determinar son: el porcentaje de recuperación de vanadio, níquel y hierro en solución; a partir de estos resultados se calculará el efecto de las variables independientes y su nivel de significancia, sobre la recuperación de vanadio.

Debido a que este tipo de escorias cuentan principalmente con níquel y hierro, a estos dos elementos también se les estudiará conjuntamente con el vanadio, por lo que, también se calcularán los niveles de selectividad (grado de separación del vanadio respecto a otro elemento) del vanadio – níquel y vanadio – hierro. Sin embargo, para estos últimos parámetros, su cálculo dependerá de la capacidad selectiva del agente lixivante a emplear.

### Medición de las respuestas

#### a) Porcentaje de recuperación de vanadio en solución

El porcentaje de vanadio extraído de la escoria, se calcula en base a la concentración de vanadio en solución, el volumen total de aforo del filtrado y el aforo final para la lectura en el espectrómetro de absorción atómica, el peso de la muestra de escoria y la ley de vanadio en la escoria, como lo indica la siguiente ecuación:

$$R_{Sol}^V = \frac{C_v * V_{Sol}}{P_{Esc} * F_v} * 100$$

Donde:

$R_{Sol}^V$  = porcentaje de recuperación de vanadio en la solución

$C_v$  = concentración de vanadio en la solución

$V_{sol}$  = volumen de la solución resultante

$P_{Esc}$  = peso inicial de la escoria

$F_v$  = fracción másica de vanadio en la escoria

La concentración de vanadio en solución, se determina en el filtrado mediante un análisis con el espectrómetro de absorción atómica (EAA) y el espectrómetro de emisión óptica (OES), siguiendo el procedimiento que indica el manual del equipo marca Perkin Elmer.

#### b) Porcentaje de recuperación de Ni y Fe en solución

El porcentaje recuperado de Ni y Fe en solución, se calcula siguiendo el mismo procedimiento empleado para el caso del vanadio.

$$R_{Sol}^{Ni} = \frac{C_{Ni} * V_{Sol}}{P_{Esc} * F_{Ni}} * 100$$

$$R_{Sol}^{Fe} = \frac{C_{Fe} * V_{Sol}}{P_{Esc} * F_{Fe}} * 100$$

Donde:

$R_{Sol}^{Ni}$  = porcentaje de recuperación de níquel en la solución

$R_{Sol}^{Fe}$  = porcentaje de recuperación de hierro en la solución

$C_{Ni}$  = concentración de níquel en la solución

$C_{Fe}$  = concentración de hierro en la solución

$V_{Sol}$  = volumen de la solución resultante

$P_{Esc}$  = peso inicial de la escoria

$F_{Ni}$  = fracción másica de vanadio en la escoria

$F_{Fe}$  = fracción másica de vanadio en la escoria

### c) Índice de selectividad Ni y Fe

El índice de selectividad es un parámetro que indica el nivel o grado de selectividad del vanadio respecto al Ni y al Fe, dentro de un mismo sistema y mide la capacidad selectiva del NaOH como agente lixivante para recuperar el metal deseado en el componente deseado respecto a su recuperación en la corriente rechazada. En este caso, se desea recuperar al vanadio en la solución y dejar al níquel y al hierro en el residuo sólido. Éstos índices, se calculan valiéndose de las siguientes ecuaciones:

$$I_{V - Ni} = \sqrt{\frac{R_V^{solución}}{R_V^{residuosólido}} * \frac{R_{Ni}^{residuosólido}}{R_{Ni}^{solución}}}$$

$$I_{V-Fe} = \sqrt{\frac{R_V^{solución}}{R_V^{residuosólido}} * \frac{R_{Fe}^{residuosólido}}{R_{Fe}^{solución}}}$$

Donde:

$R_V^{solución}$  = porcentaje de recuperación de vanadio en solución

$R_V^{residuosólido}$  = porcentaje de recuperación de vanadio en residuos sólidos

$R_{Ni}^{residuosólido}$  = porcentaje de recuperación de níquel en residuos sólidos

$R_{Ni}^{solución}$  = porcentaje de recuperación de níquel en solución

$R_{Fe}^{residuosólido}$  = porcentaje de recuperación de hierro en residuos sólidos

$R_{Fe}^{solución}$  = porcentaje de recuperación de hierro en solución

## Descripción del diseño factorial empleado

Se empleó un modelo  $2^k$ , donde k indica el número de factores o variables consideradas. Este modelo considera dos niveles alto “+” y bajo “-” (notación geométrica) y el punto central y sus replicas.

## Factores y valores de los niveles empleados

Como se ha mencionado, en este trabajo se estudia la influencia de cuatro variables (temperatura, velocidad de agitación, relación sólido/liquido y concentración del agente lixiviante), por lo que el diseño factorial consta de 16 corridas experimentales más las replicas del punto central.

$$2^k = 2^4 = 16$$

$$P. C. = k \geq 2$$

| Tabla No. 3.3. Diseño factorial para la experimentación |                        |     |                |     |                |     |                |     |
|---------------------------------------------------------|------------------------|-----|----------------|-----|----------------|-----|----------------|-----|
| No.<br>de corrida                                       | Factores y sus niveles |     |                |     |                |     |                |     |
|                                                         | X <sub>1</sub>         |     | X <sub>2</sub> |     | X <sub>3</sub> |     | X <sub>4</sub> |     |
| 1                                                       | 90                     | (+) | 300            | (+) | 3              | (+) | 2.5            | (+) |
| 2                                                       | 50                     | (-) | 300            | (+) | 3              | (+) | 2.5            | (+) |
| 3                                                       | 90                     | (+) | 100            | (-) | 3              | (+) | 2.5            | (+) |
| 4                                                       | 50                     | (-) | 100            | (-) | 3              | (+) | 2.5            | (+) |
| 5                                                       | 90                     | (+) | 300            | (+) | 1              | (-) | 2.5            | (+) |
| 6                                                       | 50                     | (-) | 300            | (+) | 1              | (-) | 2.5            | (+) |
| 7                                                       | 90                     | (+) | 100            | (-) | 1              | (-) | 2.5            | (+) |
| 8                                                       | 50                     | (-) | 100            | (-) | 1              | (-) | 2.5            | (+) |
| 9                                                       | 90                     | (+) | 300            | (+) | 3              | (+) | 0.5            | (-) |
| 10                                                      | 50                     | (-) | 300            | (+) | 3              | (+) | 0.5            | (-) |
| 11                                                      | 90                     | (+) | 100            | (-) | 3              | (+) | 0.5            | (-) |
| 12                                                      | 50                     | (-) | 100            | (-) | 3              | (+) | 0.5            | (-) |
| 13                                                      | 90                     | (+) | 300            | (+) | 1              | (-) | 0.5            | (-) |
| 14                                                      | 50                     | (-) | 300            | (+) | 1              | (-) | 0.5            | (-) |
| 15                                                      | 90                     | (+) | 100            | (-) | 1              | (-) | 0.5            | (-) |
| 16                                                      | 50                     | (-) | 100            | (-) | 1              | (-) | 0.5            | (-) |
| P. C.                                                   | 70                     |     | 200            |     | 2              |     | 1.5            |     |

Finalmente, el diseño factorial queda de la siguiente forma, donde:

X<sub>1</sub> = temperatura medida en ° C

X<sub>2</sub> = velocidad de agitación medida en rpm

X<sub>3</sub> = relación estequiométrica (moles de vanadio/moles de NaOH)

X<sub>4</sub> = concentración del agente lixiviante medida en mol/litro

(+)= nivel alto del factor

(-)= nivel bajo del factor

P. C. = 4

Por lo tanto, el diseño factorial constara en total de 20 corridas experimentales de las cuales 16 son para observar la variación de los factores en los niveles alto y bajo y 4 las replicas del punto central.

## Realización de las lixiviaciones factorialmente diseñadas

A partir de las condiciones mostradas en la tabla anterior, se calculó el peso de la muestra de escoria y el peso de NaOH necesarios para cada corrida experimental. Los cálculos son los siguientes:

$$P_{\text{Escoria}} = \frac{(\text{Vol})(\text{Concentración})}{\frac{(\text{R.E.})(\text{Ley.del.vanadio})}{\text{P.M.}}}$$

$$P_{\text{NaOH}} = (\text{Vol})(\text{Concentración})(\text{P.M.})$$

$$\text{Relación.s/l} = \frac{P_{\text{Escoria}}}{\text{Vol}}$$

Donde

$P_{\text{Escoria}}$  = cantidad de escoria necesaria para realizar una corrida experimental (g)

$P_{\text{NaOH}}$  = cantidad de NaOH necesaria para realizar una corrida experimental (g)

$R. s - l$  = relación sólido/líquido dentro de una muestra a lixiviar (g/l)

$\text{Vol}$  = volumen de agua requerida (L)

$\text{Concentración}$  = concentración del agente lixivante (mol/L)

$\text{R.E.}$  = relación estequiométrica de la reacción (adimensional\*\*\*\*)

$\text{Ley de vanadio}$  = cantidad de vanadio presente en la escoria (adimensional)

$\text{P.M.}$  = peso molecular del vanadio (g/mol)

Una vez calculados los pesos de escoria e NaOH necesarios para cada corrida experimental, se pesó la cantidad exacta de escoria en una balanza analítica y se colocó dentro del matraz erlenmeyer; de igual forma, se pesaron los gramos de NaOH requeridos y se colocaron en un vaso de precipitados de 250 mL; posteriormente, se le agregó poco a poco, el volumen de agua establecido con una pipeta volumétrica. Esta solución, se añadió al matraz (se agita un poco para que se mezclen la escoria y la solución lixivante) y se colocó dentro del agitador orbital a las condiciones fijadas en el diseño factorial.

Al término del tiempo de reacción, se extrajo el matraz del equipo y se dejó enfriar por diez minutos. Se procedió a filtrar empleando un matraz kitasato de 50 mL, para recibir el filtrado, tapones horadados, un embudo Buchner de polipropileno de dos piezas, papel filtro Whatmann del No. 3 y un sistema de filtración conectado al vacío de elaboración manual. Se colocó el papel sobre el embudo y éste se conectó al matraz kitasato por medio del tapón horadado. Después, se conectó el matraz al sistema de filtración, se vertió la solución al embudo y por último, se conectó el sistema de vacío. Se adicionó un

poco de agua destilada, para limpiar y remover los residuos pegados a las paredes del matraz.

Al término de la filtración, se suspendió el vacío y se desconectó el sistema de filtración; posteriormente, se aforó el filtrado en un matraz aforado de 100 ml y los residuos se pusieron a secar en una estufa. Por último, se envió una muestra del filtrado al laboratorio, para su análisis en el espectrómetro de absorción atómica (EAA). Para el caso de los puntos centrales, se siguió el mismo procedimiento, solo que, el experimento se realizó en dos partes, en una misma corrida se metieron dos elementos (puntos centrales #1 y #2 y puntos centrales #3 y #4) con el fin de calcular posteriormente por medio de un promedio de estos, el nivel de significancia del experimento.



Fig. No. 1 Preparación de la solución y de la muestra de escoria a lixiviar

## Cálculos Estadísticos relacionados a las pruebas factoriales

El cálculo de estos términos estadísticos es con el fin de estimar el efecto de las variables independientes sobre las dependientes; en otras palabras, nos ayudan a saber si el efecto de una variable dependiente es significativo o no respecto a una independiente.

Desviación estándar

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum(Y_i - Y_{\text{prom}})^2}{\sum(r_i - 1)}}$$

Desviación estándar ponderada:

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

Donde:

$s_i$  = desviación estándar de la muestra “i”

$S$  = desviación estándar ponderada

$Y_i$  = valor de la variable “i”

$Y_{\text{prom}}$  = valor promedio de las variables

$(r_i - 1) =$  grados de libertad para la muestra “i”

$r_i =$  número de datos de la muestra “i”

#### Nivel de significancia

Es un rango de valores, en el cual, se encuentra el verdadero valor del parámetro bajo una probabilidad determinada.<sup>o</sup> Cuando el tamaño de la muestra es pequeño, el intervalo de confianza requiere utilizar la distribución t de Student (con n-1 grados de libertad, siendo n el tamaño de la muestra), en vez de la distribución normal.



Fig. No. 2 Sistema de filtración



Fig. No. 3 Aforo del filtrado para su análisis en el EAA

La t de Student, se obtiene en base a los grados de libertad (2) y del intervalo de confianza que se desee obtener en los experimentos. Para este caso, la t de Student adquiere un valor igual a 4.303.

$$N.S = \alpha = t * \frac{S}{\sqrt{\frac{N}{4}}}$$

Donde

N.S. = nivel de significancia

t = distribución de Student

N = número de corridas factoriales

S = desviación estándar ponderada

<sup>o</sup> La probabilidad de que el verdadero valor del parámetro se encuentre en el intervalo de significancia se denomina **nivel de confianza**, y se denota  $1-\alpha$ . La probabilidad de que esto no ocurra se llama **nivel de significancia** y se simboliza  $\alpha$ .

## 7. Resultados y análisis de resultados

En este Capítulo se presentan los resultados experimentales y su análisis, divididos en tres secciones. En la sección se presentan los resultados de la caracterización de la escoria y su análisis; los resultados y el análisis de las lixiviaciones preliminares y, los resultados y el análisis de las lixiviaciones mediante diseño factorial.

### Caracterización de la escoria vanadífera

A continuación se muestran los resultados y su discusión, de las distintas técnicas empleadas en la caracterización de la escoria.

#### Análisis granulométrico

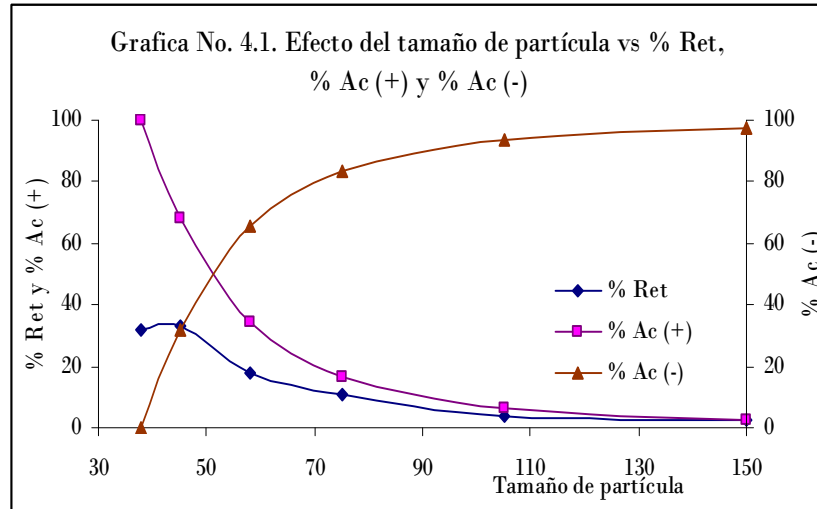
La tabla No. 7.1 muestra los resultados del análisis granulométrico; en esta se presentan el tamaño de apertura nominal de las cribas, el peso retenido de escoria en gramos, el porcentaje de retenido y el porcentaje de acumulado de escoria.

| Tabla No. 7.1. Análisis granulométrico de la escoria |                                      |                        |            |                 |                 |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------|-----------------|-----------------|
| Número de malla                                      | Tamaño de abertura ( $\mu\text{m}$ ) | Peso de la escoria (g) | % Retenido | % Acumulado (+) | % Acumulado (-) |
| + 100                                                | 150                                  | 48                     | 2.42       | 2.42            | 97.58           |
| + 150                                                | 105*                                 | 73                     | 3.69       | 6.11            | 93.89           |
| + 200                                                | 75                                   | 210                    | 10.61      | 16.72           | 83.28           |
| + 250                                                | 58*                                  | 356                    | 17.98      | 34.70           | 65.30           |
| + 325                                                | 45                                   | 659                    | 33.28      | 67.98           | 32.02           |
| - 325                                                | < 45                                 | 634                    | 32.02      | 100.00          | 0.0             |

La tabla No. 7.1 muestra la distribución de la muestra total de escoria. Los resultados obtenidos se graficaron y se presentan en la grafica No. 4.1 donde se observa el efecto del tamaño de partícula sobre el % retenido, el % acumulado (+) y el % acumulado (-).

En la grafica No. 7.1 se observan que:

- A tamaños de partícula grandes ( $> 58 \mu\text{m}$ ), el % acumulado (+) y el % retenido de escoria no es elevado; mientras que, conforme las partículas son cada vez menores, estos porcentajes aumentan rápidamente.
- El 80% de la escoria que pasa a través de las cribas es menor a  $75 \mu\text{m}$ .
- Conforme el tamaño de las partículas disminuye, resulta cada vez más difícil reducir su tamaño, por lo que el % retenido en las mallas más pequeñas es una cantidad más considerable.
- A tamaños de partícula mayores a  $75 \mu\text{m}$ , el % acumulado (-) no aumenta de forma muy considerable.
- Las partículas de la escoria siguen un comportamiento de distribución abierta.



El comportamiento que siguieron las partículas puede deberse a que la materia prima de la que se partió es un material demasiado heterogéneo formado por un gran número de óxidos, sulfatos y otros compuestos, como la sílice que en conjunto le brindaron una mayor dureza y resistencia a reducir su tamaño, lo que provocó que los procesos de trituración y molienda fueran variables en tiempos ya que algunas regiones de la misma muestra pusieron mayor resistencia al impacto que otras, lo cual fue más evidente cuando las partículas alcanzaron un tamaño  $<74\ \mu\text{m}$ .

Existen varias causas que provocaron esta variación. Posiblemente, una de ellas se deba al cambio que sufrió el material al ir enfriando; ya que dentro de él ocurrieron fenómenos de expansión o contracción térmica dando lugar a fallas dentro de él como los rechupes observados o el aire atrapado. Esto provocó que a tamaños de partícula grandes, el material al tener espacios dentro de él, fácilmente se quebraba. Pero conforme el tamaño de partícula disminuía se hizo cada vez más difícil reducir nuevamente el tamaño debido a cada vez eran más compactas, además de que los compuestos (por ejemplo el cuarzo y los compuestos de vanadio) que aun formaban parte de la partícula, presentan una mayor dureza por lo que fue más complicado vencer la resistencia que ponían a romperse.

## Observación menagráfica

El estudio menagráfico arrojó como resultado la presencia de alrededor de diez fases distintas y cada una de estas fases presenta ciertas características físicas y ópticas.

Las distintas probetas presentaron tres fases frecuentes; muy probablemente, el vanadio se encuentra presente en una de estas fases. Estas fases, se encuentran prácticamente rodeadas de zonas vítreas y con huecos formados por burbujas de aire atrapado. En general, las fases se encuentran formando texturas, predominantemente en forma de islas y caries; además, casi todas las fases presentan reflexiones internas y un bajo índice de reflectancia.

En la figura No. 7.1, se observa la presencia de dos de las tres principales fases. La fase color verde olivo, presenta una textura de venas y en forma de masas; estas a su vez se

encuentran inmersa en una fase color crema con textura de islas y forma de agujas. Estas dos fases, están rodeadas de la zona vítrea y presentan inclusiones de esta misma fase. Esta imagen fue tomada sin polarizador.

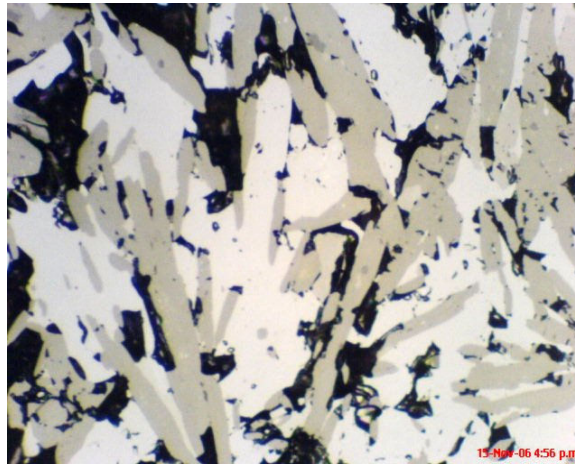


Figura No. 7.1. Imagen de la escoria a 500X

En la figura No. 7.2, se observa la presencia de las tres fases principales nuevamente rodeadas de la zona vítrea y de algunas burbujas de aire atrapado. En esta figura, se observa que la textura de las fases son islas y caries (esta fase dentro de la primera) y la forma que presentan son masas concéntricas. Esta imagen fue tomada sin polarizador.

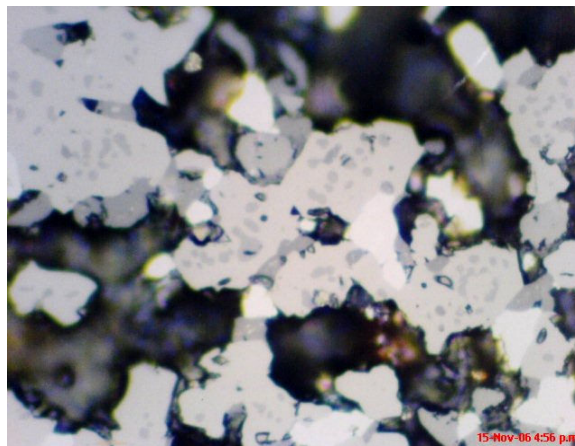


Figura No. 7.2 Imagen de la escoria a 200X

La tabla 7.2 muestra un resumen de las principales características ópticas de las fases más importantes observadas con ayuda del microscopio menagráfico. Dada la dificultad de saber la composición exacta de cada fase a partir de esta técnica, a estas, se les identifico principalmente por el color observado al microscopio.

Esta tabla muestra en general que la escoria está formada por compuestos no metálicos como el cuarzo, ya que la diferencia de las fases en relación a propiedades ópticas es marcada. Por otra parte, también se puede observar que cada fase está formada por diferentes compuestos los cuales provocan que la fase que los contiene presente una textura preferente y diferente al resto de las otras fases.

Es evidente la formación heterogénea y que hubo cambios de fase dentro del material, producto del enfriamiento que sufrió la escoria después de formarse. Una porción de la escoria muestra evidencia clara de haber pasado por el estado líquido, las fases vidriosas son muestra de esto. Se observan fases dentro de otras, lo que demuestra que no todo el material que paso por el estado líquido debido a que los diferentes compuestos que forman la escoria presentan diferentes propiedades como por ejemplo, el punto de fusión. Los compuestos con menor punto de fusión, rodearon a aquellos que no alcanzaron a fundirse y al enfriarse, atraparon a estos últimos como fue el caso de los compuestos de vanadio (ver propiedades físicas), por lo que quedaron dentro de las fases que alcanzaron a fluir.

| Tabla No. 7.2. Principales fases y sus características ópticas |                |                           |                  |                             |         |
|----------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------|------------------|-----------------------------|---------|
| Fases                                                          | % Reflectancia | Reflexiones internas      | Anisotropía      | Forma                       | Textura |
| Verde olivo                                                    | 15             | No observadas             | Café             | Cúmulos dentro de otra fase | Caries  |
| Crema – verde                                                  | 20             | Blancas grisáceas         | Verde azulado    | Geométricas                 | Islas   |
| Café – verde                                                   | 18             | Cafés, verdes y amarillas | No observada     | Agujas                      | Venas   |
| Gris – verde                                                   | 10             | Amarillas muy claras      | No observada     | Irregulares                 | Islas   |
| Amarilla                                                       | 25             | Rosas muy claras          | Amarillo verdoso | Másas circulares            | Caries  |

Debido a que casi en la totalidad de las muestras observadas se pueden apreciar granos de tamaño considerable se puede suponer que la escoria también pudo enfriarse al equilibrio. Lo que le permitió un tiempo, necesario para favorecer el crecimiento de grano y así presentarse en forma eudral

## Composición química de la escoria

Los resultados obtenidos a partir de la digestión de una muestra sólida de escoria se presentan en la tabla No. 7.3, la cual muestra la composición química de las distintas replicas de la escoria tomadas a partir de la muestra total representativa y después de ser analizadas por medio del espectrómetro de absorción atómica (EEA) a un tamaño de partícula <45 µm.

| Tabla No. 7.3. Composición química de escorias con tamaño de partícula <45 µm |                                                 |      |      |       |       |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------|------|-------|-------|
| Muestra No.                                                                   | Composición de la muestra en porcentaje en peso |      |      |       |       |
|                                                                               | V %                                             | Fe % | Ni % | Mn %  | Cr %  |
| Escoria 1                                                                     | 24.52                                           | 2.58 | 3.38 | 0.011 | 0.067 |
| Escoria 2                                                                     | 26.19                                           | 3.89 | 5.94 | 0.019 | 0.034 |
| Escoria 3                                                                     | 25.58                                           | 2.22 | 5.91 | 0.032 | 0.072 |
| Escoria 4                                                                     | 24.10                                           | 3.23 | 3.91 | 0.062 | 0.097 |

Esta tabla muestra que prácticamente el porcentaje de vanadio dentro de las partículas es homogéneo y más alto que el reportado en algunas fuentes [5, 14] para escorias procedentes de procesos de combustión el cual se encuentra en un rango entre 5 – 10% en peso de vanadio; por otro lado, el porcentaje de Ni y Fe si se encuentran el este rango.

En esta tabla solo se presentaron los elementos que se encontraron en mayor porcentaje y por tanto, aquellos que se encuentran en mayor abundancia dentro de la escoria. Por otro lado, también en base a estos resultados podemos afirmar que casi en su totalidad todos los elementos que constituyen la escoria se encuentran en forma de compuestos que incluyen al oxígeno, al azufre y al silicio. Sin embargo, al no haber sido detectados mediante la técnica empleada, no conocemos la cantidad exacta en la que se encuentran. Solo se puede tener una idea de cómo están distribuidos en base a los resultados de otro estudio (difracción de rayos x) y con esto, afirmar que se encuentran dentro de la escoria y que contribuyen en un porcentaje alto. Por otro lado, es probable que otros elementos metálicos formen parte de la composición química de la escoria, sin embargo estos se encuentran solamente en cantidades traza por lo que su contribución a la composición es casi nula.

## Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Por medio de esta técnica, fue posible observar que la escoria presenta dos tipos de partículas distintas en brillo, forma y tamaño. Una de las partículas es de color blanco y presenta forma esférica, la otra es oscura (entre negra y gris) y ésta en forma de prisma rectangular; estas partículas se analizaron para conocer su composición química y se encontró que están constituidas por varios elementos entre los cuales los más relativos son vanadio, hierro, níquel y azufre. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

| Tabla No. 7.4. Composición química a partir del estudio por MEB |       |      |       |       |      |      |      |      |       |
|-----------------------------------------------------------------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|
| Elemento                                                        | V %   | Fe % | Ni %  | Cu %  | Zn % | Al % | Ca % | Si % | S %   |
| Partícula esférica                                              | 82.96 | 3.04 | 2.68  | 4.40  | 5.29 | 1.15 | 0.09 | 0.11 | 0.27  |
| Partícula prismática                                            | 35.74 | 9.34 | 10.96 | 12.38 | 9.99 | 0.00 | 0.00 | 1.81 | 19.78 |

En la tabla anterior se muestra que la composición química de la primera partícula suma un total de 99.99%, el 0.01% restante representa a elementos traza los cuales no se detectaron ya que el porcentaje de contribución se encuentra por debajo del mínimo de acuerdo a los estándares. Por otro lado, para la segunda partícula, se obtuvo el registro del 100% de su composición química. En ambos análisis no se consideraron los elementos ligeros como el carbón o el oxígeno.

Se observa que en la primera partícula, el elemento que se encuentra en mayor porcentaje es el vanadio mientras que los elementos restantes están en un porcentaje muy bajo en relación al vanadio. Posiblemente se trata de una partícula de óxido de vanadio. Por el contrario, para la segunda partícula, el porcentaje se distribuye más uniformemente en la mayor parte de los elementos (principalmente en el vanadio y en el azufre); también se observa en las dos partículas que el aluminio, el calcio y el silicio son

los elementos en menor proporción y podría ser un sulfato de vanadio, cobre, hierro y zinc.

En este caso, la composición química de la escoria es más detallada y precisa, sin embargo esta composición es puntual por lo que solamente una región bien definida dentro de una partícula es muy probable encontrar esta composición. Si bien se podría decir que la *partícula esférica* esta formada principalmente por vanadio, ésta presenta una gran cantidad de elementos en pequeñas proporciones que son evidencia de que el vanadio es un elemento multivalente ya que presenta una gran facilidad para reaccionar con distintos elementos por lo que es difícil encontrar al metal en estado puro. Esto también se puede explicar tomando en cuenta la procedencia y formación de la escoria; al formar parte de un proceso como la combustión, durante el enfriamiento, cambio su estado al pasar de una forma líquida a una sólida, por lo que, esto proporcionó al vanadio un medio para que pudiera reaccionar en distintos estados de oxidación dando lugar a la formación de un gran número de compuestos muy estables y que involucran al vanadio.

## Difracción de rayos x

Los resultados obtenidos por medio de esta técnica muestran que la escoria presenta una gran variedad de óxidos y otros compuestos complejos, los principales óxidos están formados por vanadio y algún otro elemento metálico como el níquel, cobalto o calcio, también se observan compuestos formados por silicio y sodio además de algunos complejos los cuales no son muy abundantes; los compuestos detectados se presentan a continuación:

| Tabla No. 7.5. Compuestos dentro de la escoria |                                                                                                             |                            |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Compuesto No.                                  | Formula química                                                                                             | Nombre                     |
| 1.                                             | $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$                                                                           | Óxido vanadio de níquel    |
| 2.                                             | $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$                                                                                | Óxido vanadio de níquel    |
| 3.                                             | $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$                                                                           | Óxido vanadio de cobalto   |
| 4.                                             | $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$                                                                      | Óxido vanadio de calcio    |
| 5.                                             | $\text{Ca}_{19}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_{11}(\text{Si}, \text{Al})_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9$ | Vesuvianita ferrica        |
| 6.                                             | $\text{CaAl}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                         | Amstalita                  |
| 7.                                             | $\text{CaCO}_3$                                                                                             | Calcita                    |
| 8.                                             | $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4$                                                                        | Fosfato hidrogeno de sodio |
| 9.                                             | $\text{SiO}_2$                                                                                              | Cuarzo                     |
| 10.                                            | $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$                                                                                   | Forsterita                 |
| 11.                                            | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                                                                                   | Tesquemaquerita            |

La tabla No. 7.5 muestra los resultados obtenidos por medio de difracción de rayos x, en ésta se puede apreciar por lo menos 11 diferentes compuestos dentro de la escoria; el

vanadio se encuentra formando parte de distintos óxidos (compuestos del 1 al 5) y estos a su vez formando compuestos complejos. Por lo cual, se puede observar además que dentro de estos óxidos, el vanadio no presenta el mismo estado de oxidación; como se menciona en distintas fuentes [3, 5, 14]. El vanadio tiende a ser más estable conforme su estado de oxidación aumenta por lo que es más frecuente encontrarlo con un número de valencia alto (5+ y 3+ principalmente). Esto viene a corroborar lo antes mencionado y lo encontrado en la literatura [3, 5, 8, 17], en donde se menciona alta reactividad del vanadio. Por otra parte, también se encontraron otros compuestos formados por el silicio, fósforo, sodio, aluminio y magnesio, como la calcita y la sílice. Estos elementos forman parte de la composición química del combustible y son arrastrados desde el proceso de combustión. Dado que el número de compuestos que forman parte del combustible es muy grande a pesar de que este último se destila, en su mayoría de tipo orgánico, aun se pueden obtener pequeñas cantidades de los elementos que lo constituyen. Los elementos restantes provienen de la misma fuente ya que este tipo de combustible no solo está formado por hidrocarburos sino que también está formado por compuestos que no son hidrocarburos como los sulfuros orgánicos, los compuestos de nitrógeno y oxígeno y algunos más que no son ni orgánicos, tales como el sodio (Na), hierro (Fe), níquel (Ni), vanadio (V), plomo (Pb), etc. Asimismo se pueden encontrar trazas de porfirinas, que son especies órgano metálicas.

## Lixiviaciones preliminares

En las pruebas preliminares, se incluye los resultados de las pruebas de agitación y de las pruebas cinéticas. Las pruebas de ensayo y error arrojaron los siguientes resultados para el estudio de la variación en la relación sólido / líquido considerando distintas velocidades de agitación, periodos de experimentación de 5 minutos y el empleo de un tamaño de partícula menor a 45  $\mu\text{m}$ .

Por medio del estudio anterior se puede apreciar que la mejor relación sólido / líquido se obtiene en la relación 1:10, lográndose la mejor suspensión de partículas con una velocidad de agitación de 200 rpm. Por otra parte, para el caso de las relaciones 1:5 y 2:30 también se consigue una buena relación y suspensión de las partículas tomando en cuenta una variación en la velocidad de agitación aunque con algunos inconvenientes. Por ejemplo, para el caso de la primera relación, es necesaria una mayor agitación para lograr que las partículas estén bien suspendidas o sea, subir la velocidad hasta 300 rpm.

También en este caso, se observó que una parte de las partículas o pasta formada queda adherida a las paredes. Posiblemente la pulpa era muy densa o viscosa, producto de la cantidad insuficiente de líquido. Por el contrario, para la segunda relación 2:30, existe un exceso de líquido lo que equivale a un gasto innecesario de agente lixiviante. En la segunda relación, no hay mejoras notables al emplear un exceso de líquido. Con respecto a la velocidad de agitación empleada, la más conveniente es también 200 rpm, si se desea usar esta relación. Finalmente, la peor relación se obtiene al manejar la relación

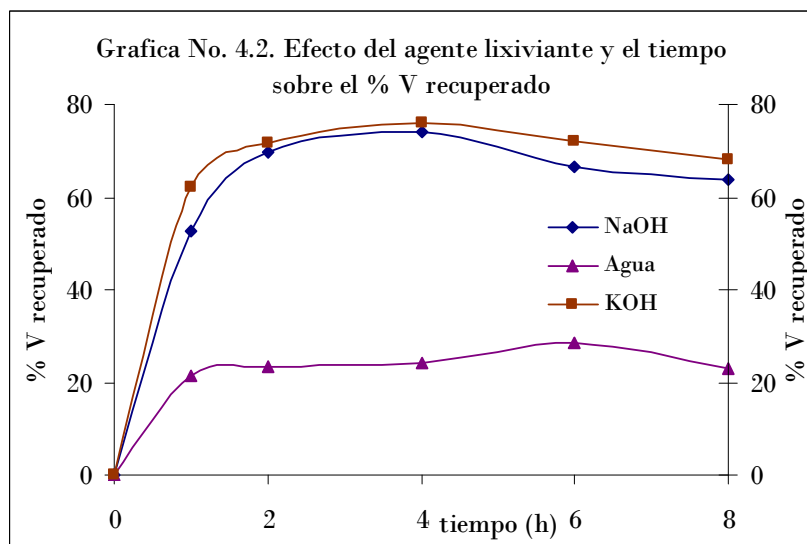
1:2. Con esta relación no se logra la suspensión total de las partículas aun si la velocidad de agitación aumenta por lo cual no es una buena relación.

| Tabla No. 7.6. Observación del efecto de la velocidad de agitación y la relación s/l sobre la suspensión de los sólidos en el agente lixivante.                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Relación sólido / líquido (g/mL)                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                        |
| 1:2                                                                                                                                                                                                                                                                   | 1:5                                                                                                                                                                                                                                | 1:10                                                                                                                                                                                                                                                                  | 2:30                                                                                                                                                                                                                                   |
| Velocidad de agitación 100 rpm                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                        |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Sólidos pegados a las paredes.</li> <li>* Suspensión de partículas deficiente.</li> <li>* Cantidad de líquido insuficiente.</li> <li>* Necesaria una mayor agitación para favorecer la suspensión de los sólidos.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Suspensión de partículas deficiente.</li> <li>* Sólidos pegados en el centro del matraz.</li> <li>* Necesaria una mayor agitación para favorecer la suspensión de los sólidos.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Buena relación sólido / líquido y suspensión de partículas</li> <li>* Sin presencia de sólidos estancados.</li> <li>* Necesaria una mayor agitación.</li> <li>* Escasa cantidad de sólidos pegados a las paredes.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Buena suspensión de partículas.</li> <li>* Exceso de líquido en la relación.</li> <li>* Necesaria una mayor agitación</li> <li>* Escasa cantidad de sólidos pegados a las paredes.</li> </ul> |
| Velocidad de agitación 200 rpm                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                        |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Sólidos pegados en el centro del matraz.</li> <li>* Suspensión de partículas deficiente.</li> <li>* Cantidad de líquido insuficiente.</li> </ul>                                                                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Sólidos pegados en el centro del matraz.</li> <li>* Buena agitación</li> <li>* Líquido insuficiente</li> </ul>                                                                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Buena relación sólido / líquido y agitación de pulpa.</li> </ul>                                                                                                                                                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Buena suspensión de partículas.</li> <li>* Exceso de líquido en la relación.</li> <li>* Buena agitación de partículas.</li> </ul>                                                             |
| Velocidad de agitación 300 rpm                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                        |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Sólidos pegados en el centro del matraz.</li> <li>* Suspensión de partículas deficiente.</li> <li>* Cantidad de líquido insuficiente.</li> </ul>                                                                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Exceso de agitación provoca que la pulpa se pegue a las paredes.</li> </ul>                                                                                                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>* No hay muy buena agitación, cantidad de sólidos localizados en el centro del matraz.</li> </ul>                                                                                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>* No hay una buena agitación, cantidad de sólidos localizados en el centro del matraz.</li> </ul>                                                                                               |

Los resultados de las pruebas cinéticas y de selección del agente lixivante se muestran en la siguiente tabla y gráfica. En estas se puede apreciar el efecto del tiempo y del agente lixivante sobre la recuperación de vanadio empleando partículas de escoria, sometidas a una lixiviación manteniendo las siguientes condiciones: temperatura de 70° C, concentración 2 M (para el caso del NaOH y KOH), velocidad de agitación de 225 rpm, relación sólido: líquido 1:7 (g/mL) y tamaño de partícula < 45 µm.

| Tabla No. 7.7. Efecto del agente lixivante y el tiempo sobre la recuperación de vanadio |                            |                         |                            |                         |                            |                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Tiempo de lixiviación                                                                   | Agente lixivante           |                         |                            |                         |                            |                         |
|                                                                                         | NaOH                       |                         | KOH                        |                         | Agua                       |                         |
|                                                                                         | Vanadio en solución (mg/L) | % de vanadio recuperado | Vanadio en solución (mg/L) | % de vanadio recuperado | Vanadio en solución (mg/L) | % de vanadio recuperado |
| 1                                                                                       | 131.65                     | 52.66                   | 155.50                     | 62.20                   | 53.30                      | 21.32                   |
| 2                                                                                       | 174.35                     | 69.74                   | 179.30                     | 71.72                   | 58.03                      | 23.21                   |
| 4                                                                                       | 184.85                     | 73.94                   | 190.50                     | 76.20                   | 60.81                      | 24.32                   |
| 6                                                                                       | 165.90                     | 66.36                   | 180.30                     | 72.12                   | 71.70                      | 28.68                   |
| 8                                                                                       | 159.20                     | 63.68                   | 170.10                     | 68.04                   | 57.78                      | 23.11                   |

Estos resultados indican que el mejor agente lixivante es el hidróxido de potasio seguido del hidróxido de sodio y el peor es el agua simple; sin embargo, la diferencia entre los dos hidróxidos no es muy significativa. También se puede apreciar que la recuperación del vanadio alcanza un máximo el cual se obtiene entre dos y cuatro horas con una media de tres horas en dos de los tres casos estudiados (hidróxidos). Posteriormente disminuye el porcentaje de recuperación. En el caso del agua, el máximo valor se obtuvo a las seis horas, sin embargo este agente es menos efectivo en relación a los dos anteriores. La recuperación empleando agua mantiene una relación aproximada del 2.5 con respecto a los hidróxidos.



En la grafica No. 4.2 puede observarse que cualquiera de los agentes empleados sigue la misma tendencia, aumentan hasta un máximo y finalmente disminuyen. También se observó que, es mucho mayor el efecto de los dos agentes alcalinos sobre la

recuperación de vanadio al paso del tiempo, con un máximo a las cuatro horas de experimentación. Sin embargo, los porcentajes de recuperación obtenidos no alcanzan el 80%, lo que indica que el vanadio contenido en la escoria no llega a reaccionar ni aún extendiendo el tiempo. Por lo que, una buena cantidad de vanadio, el equivalente a 23.8% queda en el residuo sólido. Además, se observa que la recuperación alcanzada a la primera hora empleando cualquiera de los dos hidróxidos, es mayor al 50% mientras que al utilizar agua apenas pasan del 20% de recuperación.

Aunque el tamaño promedio de partícula por sí solo no es suficiente para caracterizar por completo la lixiviación, se debe considerar que a valores pequeños de variación entre las partículas, se obtienen bajas velocidades iniciales y velocidades relativamente altas para etapas avanzadas de lixiviación. A variaciones más grandes se obtienen altas velocidades iniciales y bajas velocidades en las etapas avanzadas de la lixiviación. Debido a que, al existir valores grandes de variación, se produce una mayor abundancia de diámetros tanto “grandes” como “pequeños” dentro de una misma muestra  $<45\ \mu\text{m}$ . Las partículas “pequeñas” son lixiviadas rápidamente, mientras que las partículas “grandes” se lixivian lentamente produciendo la forma de las curvas en las etapas avanzadas de lixiviación.

Por otra parte, el factor que posiblemente originó la diferencia entre los dos hidróxidos es debida a las propiedades de cada metal alcalino; por ejemplo, un aumento en la temperatura provocara un mayor efecto sobre el potasio en términos de solubilidad; además, el potasio presenta mayor fuerza de atracción tanto para cationes como para aniones que el sodio, por lo que los compuestos que forma son más estables.

Sin embargo, a pesar de los resultados obtenidos, se debe tener en cuenta el costo y disponibilidad del agente lixivante a emplear. Tomando en cuenta lo anterior, es más conveniente utilizar NaOH que KOH aun cuando, con este último, se obtengan mejores resultados. Esto se debe a que es relativamente más costoso que el NaOH por lo que es menos frecuente su empleo en la industria.

## Lixiviaciones mediante diseño factorial

A continuación se muestran los resultados de las corridas experimentales efectuadas por medio de diseño factorial y el cálculo de los parámetros estadísticos que ayudan a analizar en efecto de las variables independientes sobre las dependientes y su nivel de significancia.

En la tabla No. 7.8, se muestran los resultados de los análisis de las soluciones adquiridos por medio del espectrómetro de absorción atómica (EAA). Las concentraciones de vanadio obtenidas en cada corrida experimental se emplearon para calcular el porcentaje de recuperación de vanadio a las condiciones experimentales fijadas en cada corrida.

| Tabla No. 7.8. Porcentaje de recuperación de vanadio mediante diseño factorial |                          |                 |       |                   |                       |       |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------|-------|-------------------|-----------------------|-------|
| No. de corrida                                                                 | Variables independientes |                 |       |                   | Variable dependiente  |       |
|                                                                                | T (°C)                   | Agitación (rpm) | R. E. | Conc. de NaOH (M) | Vanadio en sln (mg/L) | % V   |
| 1                                                                              | 90                       | 300             | 3     | 2.5               | 107,60                | 78,89 |
| 2                                                                              | 50                       | 300             | 3     | 2.5               | 99,74                 | 73,25 |
| 3                                                                              | 90                       | 100             | 3     | 2.5               | 99,91                 | 73,25 |
| 4                                                                              | 50                       | 100             | 3     | 2.5               | 65,98                 | 48,37 |
| 5                                                                              | 90                       | 300             | 1     | 2.5               | 238,50                | 58,51 |
| 6                                                                              | 50                       | 300             | 1     | 2.5               | 195,03                | 47,84 |
| 7                                                                              | 90                       | 100             | 1     | 2.5               | 218,80                | 53,67 |
| 8                                                                              | 50                       | 100             | 1     | 2.5               | 150,37                | 36,88 |
| 9                                                                              | 90                       | 300             | 3     | 0.5               | 29,35                 | 85,95 |
| 10                                                                             | 50                       | 300             | 3     | 0.5               | 23,40                 | 68,52 |
| 11                                                                             | 90                       | 100             | 3     | 0.5               | 25,30                 | 74,09 |
| 12                                                                             | 50                       | 100             | 3     | 0.5               | 17,34                 | 50,55 |
| 13                                                                             | 90                       | 300             | 1     | 0.5               | 66,17                 | 64,81 |
| 14                                                                             | 50                       | 300             | 1     | 0.5               | 53,59                 | 52,49 |
| 15                                                                             | 90                       | 100             | 1     | 0.5               | 59,97                 | 58,73 |
| 16                                                                             | 50                       | 100             | 1     | 0.5               | 53,34                 | 52,25 |

En los apéndices se presenta la secuencia de cálculos seguidos para calcular los estadísticos que permitieron determinar los efectos y los niveles de significancia que se encontraron por medio del diseño factorial.

En la tabla No. 7.9, se muestra de forma agrupada el efecto de las variables estudiadas y su intervalo de confianza considerando el nivel de significancia.

| Tabla No. 7.9. Efecto de los factores y su intervalo de confianza. |        |                 |        |                   |
|--------------------------------------------------------------------|--------|-----------------|--------|-------------------|
| Variable                                                           | T (°C) | Agitación (rpm) | R. E.  | Conc. de NaOH (M) |
| Efecto                                                             | 14.72  | 10.31           | 15.96  | -4.59             |
| Índice de significatividad                                         | ± 1.75 | ± 1.75          | ± 1.75 | ± 1.75            |

En base a estos resultados, se puede afirmar que:

1. El aumento de la temperatura de 50 °C hasta 90 °C tiene un efecto significativo sobre la recuperación de vanadio hasta en un 15%.
2. Al aumentar la velocidad de agitación se provoca un efecto significativo del 10% sobre la recuperación de vanadio.
3. El mayor efecto se observa en el aumento de la relación estequiométrica al ser variada desde 1 hasta 3. Este cambio genera un aumento significativo en la recuperación de vanadio hasta en un 16%.

4. Aunque el valor de la concentración es significativo no es un efecto positivo sobre la recuperación, lo que podría indicar que al aumentar el valor de esta variable lo que se genera es una disminución en la recuperación. Sin embargo, existe la posibilidad de esta variable presente algún efecto de interacción.

Estos comportamientos se pueden explicar si se considera el transporte de masa que ocurre en una sola partícula la cual sigue el modelo del núcleo sin reaccionar. En este caso, la reacción tiene lugar en la superficie exterior de la partícula de escoria. Al paso del tiempo, la zona de reacción se desplaza hacia el interior dejando a su paso una capa de cenizas formada por los elementos restantes presentes en la escoria. El aumento de esta capa de cenizas o producto es inversamente proporcional a la cantidad de vanadio presente en la partícula.

Este modelo de reacción presenta algunas etapas que dependiendo de las condiciones de operación del sistema, controlarán la cinética de reacción de la lixiviación de las partículas. Estas etapas son las siguientes: difusión del agente lixivante específicamente el ion  $\text{OH}^-$  hasta la superficie de la partícula a través de la capa limite que la rodea, difusión del ion  $\text{OH}^-$  a través de la capa de ceniza hasta la superficie de reacción y reacción del ion  $\text{OH}^-$  con un compuesto de vanadio en la superficie de reacción.

La difusión de los iones  $\text{OH}^-$  a través de la capa limite esta definida por la siguiente ecuación:

$$N_{\text{OH}} = - \frac{4\pi r_0^2 D_s (C_{\text{OHsol}} - C_{\text{OHsup}})}{\sigma \delta}$$

Donde  $N_{\text{OH}}$  es el flux molar de los iones  $\text{OH}^-$ ,  $D_s$  es el coeficiente de difusión en el seno de la solución,  $C_{\text{OHsol}}$  es la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en el seno de la solución,  $C_{\text{OHsup}}$  es la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la superficie de la partícula,  $\sigma$  es el factor estequiométrico y  $\delta$  el espesor de la capa limite que rodea a la partícula.

La difusión de los iones  $\text{OH}^-$  a través de la capa de ceniza hasta la superficie de reacción está definida por la siguiente ecuación:

$$N_{\text{OH}} = - \frac{4\pi r_0 D' (C_{\text{OHsup}} - C'_{\text{OHsup}})}{\sigma (r_0 - r)}$$

Donde  $N_{\text{OH}}$  es el flux molar de los iones  $\text{OH}^-$ ,  $r$  es el radio del núcleo sin reaccionar,  $r_0$  es el radio inicial de la partícula,  $D'$  es el coeficiente de difusión a través de la capa de ceniza,  $C'_{\text{OHsup}}$  es la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la superficie del núcleo sin reaccionar,  $C_{\text{OHsup}}$  es la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la superficie de la partícula y  $\sigma$  es el factor estequiométrico.

La velocidad de reacción del ion  $\text{OH}^-$  con algún compuesto de vanadio en la superficie de reacción está definida por la siguiente ecuación:

$$r_{\text{OH}} = - 4\pi r^2 k_0' C'_{\text{OHsup}}$$

Donde  $r_{OH}$  es la velocidad de reacción de los iones  $OH^-$ ,  $r$  es el radio del núcleo sin reaccionar,  $k_0'$  es la constante de la velocidad de reacción en la superficie y  $C'_{OHsup}$  es la concentración de iones  $OH^-$  en la superficie del núcleo sin reaccionar.

A partir de estas ecuaciones se deduce que:

1. Al aumentar la temperatura, la etapa química del proceso se ve más favorecida. Esto provoca que la reacción entre los reactivos sea más rápida. La temperatura esta involucrada en la constante de velocidad de reacción de acuerdo a la ecuación de Arrhenius por lo que un aumento de ésta será proporcional a un aumento en la velocidad de reacción química y por añadidura, a una mayor velocidad de disolución del vanadio. Por lo tanto, al aumentar la temperatura, se provoca que la cinética pase a ser controlada por la difusión a través de la capa de cenizas.
2. En el caso de la velocidad de agitación, cuando aumenta su valor genera un aumento en el transporte de iones  $OH^-$  hacia la superficie de la partícula. Este aumento provoca que disminuya el espesor de la capa limite y por tanto, la resistencia a la difusión de los iones  $OH^-$ ; promoviendo con esto, la disolución de los iones  $(VO_3)^-$ . Al aumentar la velocidad de agitación y mantenerla constante, el espesor de esta zona permanece constante por lo que se elimina la etapa de difusión a través de la película como etapa controlante en el proceso provocando que la etapa controlante sea la difusión a través de la capa de cenizas o la reacción química.
3. Al aumentar la relación estequiométrica se tiene una cantidad excedente de agente lixivante por lo que la reacción ocurrirá hasta que la cantidad de vanadio (limitante) se agote. El aumento en la relación estequiométrica favorece la disolución de vanadio al aumentar el transporte de iones  $OH^-$  a través de la película.
4. Cuando el nivel de la relación estequiométrica es alto y el valor es mayor que el de la concentración, se tiene implícitamente que la relación sólido/liquido es menor ya que hay más cantidad de liquido por unidad de sólido. Éste aumento en el volumen incrementa aun más la agitación del sistema, provocando que el espesor de la película disminuya. Esto favorece nuevamente la difusión de los iones  $OH^-$  y por consiguiente, la disolución de vanadio dando lugar a que la difusión a través de la capa de cenizas sea la etapa controlante al paso del tiempo.
5. Por otra parte, se debe considerar que en sistemas con una gran relación de solución a sólidos de manera que el empobrecimiento de la solución sea despreciable, se tiene una concentración constante por lo que un aumento de la concentración no tiene gran efecto como sucedió en este caso; además por otro lado, los sistemas en los que hay una buena agitación operan también con una concentración aproximadamente constante de estado estacionario; por lo que, si

bien un aumento en la concentración del agente aumenta la velocidad de reacción y el transporte exterior de masa éste pierde su efecto al trabajar bajo estas condiciones.

6. Por lo tanto, ya que la difusión a través de la capa limite en general está favorecida por las condiciones del sistema, se tiene que este proceso está controlado por las etapas de difusión a través de la capa de producto y por la reacción química. Al inicio del proceso, la etapa controlante fue la reacción química, pero conforme el tiempo aumentó, el control pasó a ser difusivo debido a que casi todo el vanadio había ya reaccionado.

Tomando en cuenta los resultados anteriores, también se procedió a realizar el cálculo de los efectos secundarios o de interacción entre las variables independientes, según se muestra en los apéndices. La tabla No. 7.10 muestra los resultados en conjunto los efectos principales y de interacción:

| Tabla No. 7.10. Efectos de interacción |              |             |              |             |             |             |
|----------------------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| Factor                                 | $X_1-X_2$    | $X_1-X_3$   | $X_1-X_4$    | $X_2-X_3$   | $X_2-X_4$   | $X_3-X_4$   |
| Efecto                                 | <b>-3.21</b> | <b>3.15</b> | <b>-0.23</b> | <b>4.78</b> | <b>1.27</b> | <b>3.25</b> |
| Índice de significatividad             | $\pm 1.75$   | $\pm 1.75$  | $\pm 1.75$   | $\pm 1.75$  | $\pm 1.75$  | $\pm 1.75$  |
| Significativo                          | <b>Si</b>    | <b>Si</b>   | <b>No</b>    | <b>Si</b>   | <b>No</b>   | <b>Si</b>   |

Donde:

$X_1-X_2$  = interacción entre la temperatura y la velocidad de agitación

$X_1-X_3$  = interacción entre la temperatura y la relación estequiométrica

$X_1-X_4$  = interacción entre la temperatura y la concentración del agente lixivante

$X_2-X_3$  = interacción entre la velocidad de agitación y la relación estequiométrica

$X_2-X_4$  = interacción entre la vel. agitación y la concentración del agente lixivante

$X_3-X_4$  = interacción entre la relación estequiométrica y la concentración del A. L.

En la tabla No. 7.10, se señalan los resultados de los efectos de interacción entre las variables independientes.

Nuevamente, la relación estequiométrica es el factor con un efecto más significativo. Al interactuar con cualquier otro factor el efecto obtenido siempre es significativo. Por ejemplo, al interactuar con la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración, presenta efectos significativos del 3.15%, 4.78% y 3.25% respectivamente sobre la recuperación de vanadio. Éste comportamiento se debe a que a tiempos cortos, la etapa controlante del proceso es la reacción química; sin embargo esta aumenta al incrementar el valor de la temperatura, la difusión de iones  $\text{OH}^-$  (producto de la agitación) y el número de moles del agente.

Aunque el efecto de la interacción entre la relación estequiométrica y la concentración fue significativo, la interacción de este último factor con los otros dos restantes no arroja

buenos resultados. Esto se observa claramente en el caso de los factores  $X_1$ - $X_4$  y  $X_2$ - $X_4$  que corresponden a la interacción con la temperatura y la velocidad de agitación. En estos dos casos no se observa efecto alguno sobre la recuperación.

En el caso de la interacción entre la temperatura y la velocidad de agitación se llegó también a un resultado significativo aunque su efecto es negativo por lo que no ayuda a aumentar el porcentaje de recuperación de vanadio. El valor negativo obtenido se debe principalmente a que el efecto que presentan estas variables es contrario por lo que se contrarrestan. Mientras un valor más grande en la agitación favorece la difusión de las especies generando un control por reacción, por otro lado, la temperatura la inhibe provocando que a altas temperaturas se tenga un control difusivo.

Además del efecto de las variables estudiadas sobre la recuperación de vanadio, el tamaño de partícula empleado también contribuye a aumentar la cinética de lixiviación, puesto que al contar con partículas lo suficientemente pequeñas se aumenta el área superficial de reacción provocando finalmente una mejor lixiviación de las mismas.

Finalmente, aunque se esperaba encontrar entre los resultados algún porcentaje de Ni y Fe, estos no se presentaron en cantidades suficientes para poder ser detectados por lo cual no se incluyen en los resultados. Lo anterior lleva a concluir que la capacidad selectiva del NaOH es real; el hidróxido de sodio no disuelve al Ni y ni al Fe ya que son prácticamente insolubles en medios alcalinos sin embargo, en algunas fuentes <sup>[3,5]</sup>, se han encontrado pequeños porcentajes en la solución final aunque es tan bajo que es prácticamente despreciable, por lo que, el vanadio recuperado mediante este agente es muy puro en casi un 99% <sup>[5]</sup> y es una buena opción para lixiviar estas escorias de forma selectiva.

## 8. Conclusiones

En este capítulo, se presentan las conclusiones a las que se llegó al final de este trabajo además de algunas recomendaciones para trabajos posteriores.

### Conclusiones

1. Es necesaria una adecuada caracterización de las partículas, con el fin de optimizar la recuperación de vanadio a partir de la escoria vanadífera.
2. Por medio de las técnicas de caracterización de la escoria (difracción de rayos X, MEB y análisis químico) se pudo deducir que es conveniente la recuperación de vanadio debido al alto porcentaje en el que se encuentra en las escorias vanadíferas.
3. Debido a que la composición química de la escoria es muy heterogénea, es importante emplear un agente lixivante selectivo para obtener soluciones de vanadio más puras.
4. El NaOH actuó como un agente lixivante muy selectivo en la recuperación de vanadio a partir de este tipo de escorias; además es un agente relativamente económico y de fácil obtención.
5. Las variables independientes que tienen efecto sobre la lixiviación selectiva de vanadio son la relación estequiométrica de reacción, la temperatura y la velocidad de agitación. Un aumento en el valor de estas variables tiene un efecto significativo hasta en un 41% sobre la recuperación de vanadio en solución.
6. La relación estequiométrica de reacción es la que tiene un efecto más significativo sobre la recuperación de vanadio. Un aumento de esta variable repercute positivamente sobre la recuperación de vanadio hasta en un 16%.
7. Al mejorar las condiciones de operación se logró optimizar el proceso de lixiviación para la recuperación de vanadio a partir de este tipo de fuente al eliminar la etapa de lixivaciones subsecuentes. Esto genera un ahorro de tiempo y dinero al seguir con el mismo proceso convencional.

### Recomendaciones

1. Como no todo el vanadio alcanza a reaccionar, sería conveniente estudiar a fondo la eficiencia del proceso y/o otras alternativas para aumentar el porcentaje recuperado de vanadio.
2. Una opción es realizar lixivaciones secuenciales. La primera etapa de lixiviación se basaría en los procedimientos planteados en el presente trabajo. La segunda etapa consistiría en seguir con el proceso convencional descrito en la sección de apéndices.
3. Un agente como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  podría ser de gran utilidad para la segunda etapa ya que al ser menor selectivo, permitiría recuperar en forma conjunta vanadio, hierro y níquel; posteriormente se recuperarían de forma individual. Asimismo, este agente es igualmente económico y de fácil obtención.

4. Seria conveniente realizar un estudio socioeconómico para conocer la rentabilidad del proceso y saber de esta forma, si es factible su implementación a nivel industrial. De ser factible se reducirían costos de diversos procesos en los que se emplea el vanadio o alguno de sus compuestos.

## 9. Apéndices

- Apéndice No. I  
Cálculos estadísticos para la determinación de los efectos principales y nivel de significancia.
- Apéndice No. II  
Cálculos estadísticos para la determinación de los efectos de interacción.
- Apéndice III  
Propiedades físicas y químicas del vanadio y sus compuestos más importantes.
- Apéndice IV  
Daños ocasionados por exposición al vanadio y sus compuestos más importantes.
- Apéndice V  
Productores de vanadio en el mundo.
- Apéndice VI  
Diagramas de flujo comerciales para la recuperación de vanadio.
- Apéndice VII  
Importación y exportación de vanadio en México.

## Apéndice No. I

### Cálculos estadísticos para la determinación de los efectos principales y nivel de significancia.

Mediante los resultados de la concentración de vanadio de cada una de las corridas experimentales y el posterior cálculo de los porcentajes de extracción, se procedió a evaluar el efecto de cada una de las variables independientes sobre la recuperación de vanadio mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Efecto..principal..X}_i = \frac{\Sigma[\text{respuestas..(+)..de..X}_i] - \Sigma[\text{respuestas..(-)~de..X}_i]}{\text{mital..de..las..corridas..factoriales}}$$

Por ejemplo: para obtener el efecto de la temperatura sobre la recuperación de vanadio, se suma la contribución de cada corrida en la que se haya empleado un nivel alto:

$$\text{Suma del nivel alto del factor} = 78,89+73,25+58,51+53,67+85,95+74,09+64,81+58,73 = 547.9$$

Después, se suma la contribución del nivel bajo del mismo factor:

$$\text{Suma del nivel bajo del factor} = 73,25+48,37+47,84+36,88+68,52+50,55+52,49+52,25 = 430.15$$

Posteriormente, se hace la diferencia entre la suma del nivel alto y el nivel bajo del factor:

$$\text{Diferencia} = 547.90 - 430.15 = 117.75$$

Finalmente, se calcula el efecto de esta variable dividiendo esta diferencia entre la mitad del número de corridas realizadas en donde se emplearon estos niveles:

$$\text{Efecto de la temperatura} = 117.75 / 8 = 14.72$$

El efecto de cada variable analizada se muestra en la siguiente tabla:

| Tabla No. I.1                                                                       |              |              |                          |               |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------------------|---------------|
| Cálculo del efecto de las variables independientes sobre la recuperación de vanadio |              |              |                          |               |
| Cálculo                                                                             | Temperatura  | Agitación    | Relación estequiométrica | Concentración |
| $\Sigma(+)$                                                                         | 547,90       | 530,26       | 552,88                   | 470,65        |
| $\Sigma(-)$                                                                         | 430,15       | 447,79       | 425,17                   | 507,40        |
| Diferencia                                                                          | 117,75       | 82,47        | 127,72                   | -36,75        |
| Efecto del factor                                                                   | <b>14,72</b> | <b>10,31</b> | <b>15,96</b>             | <b>-4,59</b>  |

Se puede observar en la tabla No. I.1 que la relación estequiométrica presenta un mayor efecto sobre la recuperación de vanadio seguida de la temperatura y de la velocidad de agitación. Como se mencionó anteriormente, la concentración no es un factor que repercuta positivamente sobre la recuperación más bien, su efecto es negativo. Aunque no presenta un efecto positivo, es probable que presente algún efecto si se evalúa su interacción con algún otro factor.

Sin embargo, aunque ya se observó el efecto de estas variables, es necesario saber que nivel de significancia presenta cada una de ellas respecto al punto central del diseño factorial del experimento. Para conocer el nivel significativo de las variables se realizó el cálculo de la desviación estándar, la desviación estándar ponderada y el nivel de significancia por medio de los resultados obtenidos en los puntos centrales. La siguiente tabla muestra los porcentajes de recuperación a partir del empleo del punto central del diseño factorial del experimento.

| Tabla No. I.2. Porcentaje de recuperación de vanadio a partir del punto central |                          |                 |       |                   |                       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------|-------|-------------------|-----------------------|-------|
| No. de corrida                                                                  | Variables independientes |                 |       |                   | Variable dependiente  |       |
|                                                                                 | T (°C)                   | Agitación (rpm) | R. E. | Conc. de NaOH (M) | Vanadio en sln (mg/L) | % V   |
| P. C. 1                                                                         | 70                       | 200             | 2     | 1,5               | 122,40                | 79,90 |
| P. C. 2                                                                         | 70                       | 200             | 2     | 1,5               | 120,90                | 78,86 |
| P. C. 3                                                                         | 70                       | 200             | 2     | 1,5               | 119,80                | 78,22 |
| P. C. 4                                                                         | 70                       | 200             | 2     | 1,5               | 120,10                | 78,39 |

La tabla No. I.2, muestra el porcentaje de recuperación de vanadio obtenido a partir de las replicas del punto central. A partir de estos resultados, se calcularon dos promedios tomando los puntos centrales #1 y #4 para realizar el cálculo del primer promedio y los puntos centrales #2 y #3 para calcular el segundo promedio; posteriormente, se realizó el cálculo de la desviación estándar y la desviación estándar ponderada además del nivel de significancia empleando las ecuaciones descritas en la sección 3.4.5. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

| Tabla No. I.3. Cálculos estadísticos del experimento factorial |                        |                     |                         |                                   |                        |
|----------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| P. C. No.                                                      | Valor de punto central | Promedio $Y_{prom}$ | Desviación estándar $s$ | Desviación estándar ponderada $S$ | Nivel de significancia |
| 1 y 4                                                          | 79.90, 78.39           | 79,145              | 1,062                   | 0,816                             | 1,75                   |
| 2 y 3                                                          | 78.86, 78.22           | 78,544              | 0,453                   |                                   |                        |

La tabla No. I.3 presenta los resultados del análisis estadístico efectuado sobre las replicas del punto central. La desviación estándar ponderada presenta cierto nivel de dispersión debido a las desviaciones individuales de cada observación con respecto al promedio. Al parecer, el valor de la primera replica es el que genera esta variación debido a que se encuentra un punto por arriba de los valores restantes, sin embargo, no tiene demasiada repercusión. El nivel de significancia se calculó en base al valor de la t de student igual a 4.303 empleando dos grados de libertad.

## Apéndice No. II

### Cálculos estadísticos para la determinación de los efectos de interacción.

Para el cálculo de los efectos de interacción fue necesario adicionar más columnas al diseño factorial (una por cada interacción). Para esto, se multiplicaron todas las corridas de los factores que iban a interactuar. Por ejemplo, para llenar la columna que involucra la interacción entre la temperatura y la velocidad de agitación ( $X_1 - X_2$ ), se multiplica el nivel de la corrida No. 1 del factor  $X_1$  por el nivel de la corrida No. 1 del factor  $X_2$ , y así sucesivamente.

En la siguiente tabla se muestra nuevamente el diseño factorial del experimento pero con la adición de seis columnas considerando cada posible interacción entre las cuatro variables:

| Tabla No. II.1. Diseño factorial del experimento con efectos principales y secundarios |       |       |       |       |             |             |             |             |             |             |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| No. de corrida                                                                         | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | $X_4$ | $X_1 - X_2$ | $X_1 - X_3$ | $X_1 - X_4$ | $X_2 - X_3$ | $X_2 - X_4$ | $X_3 - X_4$ |
| 1                                                                                      | +     | +     | +     | +     | +           | +           | +           | +           | +           | +           |
| 2                                                                                      | -     | +     | +     | +     | -           | -           | -           | +           | +           | +           |
| 3                                                                                      | +     | -     | +     | +     | -           | +           | +           | -           | -           | +           |
| 4                                                                                      | -     | -     | +     | +     | +           | -           | -           | -           | -           | +           |
| 5                                                                                      | +     | +     | -     | +     | +           | -           | +           | -           | +           | -           |
| 6                                                                                      | -     | +     | -     | +     | -           | +           | -           | -           | +           | -           |
| 7                                                                                      | +     | -     | -     | +     | -           | -           | +           | +           | -           | -           |
| 8                                                                                      | -     | -     | -     | +     | +           | +           | -           | +           | -           | -           |
| 9                                                                                      | +     | +     | +     | -     | +           | +           | -           | +           | -           | -           |
| 10                                                                                     | -     | +     | +     | -     | -           | -           | +           | +           | -           | -           |
| 11                                                                                     | +     | -     | +     | -     | -           | +           | -           | -           | +           | -           |
| 12                                                                                     | -     | -     | +     | -     | +           | -           | +           | -           | +           | -           |
| 13                                                                                     | +     | +     | -     | -     | +           | -           | -           | -           | -           | +           |
| 14                                                                                     | -     | +     | -     | -     | -           | +           | +           | -           | -           | +           |
| 15                                                                                     | +     | -     | -     | -     | -           | -           | -           | +           | +           | +           |
| 16                                                                                     | -     | -     | -     | -     | +           | +           | +           | +           | +           | +           |

Donde:

$X_1 - X_2$  = interacción entre la temperatura y la velocidad de agitación

$X_1 - X_3$  = interacción entre la temperatura y la relación estequiométrica

$X_1 - X_4$  = interacción entre la temperatura y la concentración del agente lixiviante

$X_2 - X_3$  = interacción entre la velocidad de agitación y la relación estequiométrica

$X_2 - X_4$  = interacción entre la vel. agitación y la concentración del agente lixiviante

$X_3 - X_4$  = interacción entre la relación estequiométrica y la concentración del A. L.

A partir de este diseño se realizó el cálculo del efecto de cada interacción y su intervalo de confianza en base al nivel de significancia de los puntos centrales, siguiendo prácticamente el mismo procedimiento empleado para el cálculo de los efectos principales.

Primero se suman todas las corridas con nivel (+) y todas las corridas con nivel (-) del factor de interacción. Para el cálculo de los efectos de interacción, se emplea la siguiente ecuación:

$$\text{Efecto de interacción } (X_i - X_j) = \frac{\Sigma[\text{respuestas}(+)\text{ de } (X_i - X_j)] - \Sigma[\text{respuestas}(-)\text{ de } (X_i - X_j)]}{\text{total de las corridas factoriales}}$$

Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

| Tabla No. II.2. Efectos principales y de interacción. |                |                |                |                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |
|-------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Cálculo                                               | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> | X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub> | X <sub>1</sub> -X <sub>3</sub> | X <sub>1</sub> -X <sub>4</sub> | X <sub>2</sub> -X <sub>3</sub> | X <sub>2</sub> -X <sub>4</sub> | X <sub>3</sub> -X <sub>4</sub> |
| Σ(+)                                                  | 547,89         | 530,26         | 552,88         | 470,65         | 476,20                         | 501,64                         | 488,12                         | 508,14                         | 494,11                         | 502,04                         |
| Σ(-)                                                  | 430,16         | 447,79         | 425,17         | 507,40         | 501,85                         | 476,41                         | 489,93                         | 469,91                         | 483,94                         | 476,01                         |
| Σ(+)- Σ(-)                                            | 117,74         | 82,47          | 127,72         | -36,75         | -25,65                         | 25,22                          | -1,81                          | 38,23                          | 10,17                          | 26,03                          |
| Efecto                                                | <b>14.72</b>   | <b>10.31</b>   | <b>15.96</b>   | <b>-4.59</b>   | <b>-3.21</b>                   | <b>3.15</b>                    | <b>-0.23</b>                   | <b>4.78</b>                    | <b>1.27</b>                    | <b>3.25</b>                    |
| N. de S.                                              | ±1.75          | ±1.75          | ±1.75          | ±1.75          | ± 1.75                         | ± 1.75                         | ± 1.75                         | ± 1.75                         | ± 1.75                         | ± 1.75                         |

Se puede observar en la tabla II.2 que el nivel de significancia empleado fue el mismo para todos los factores ya que se tomaron como referencia los mismos puntos centrales.

## Apéndice III

### Propiedades físicas y químicas del vanadio y sus compuestos más importantes.

| Tabla No. III.1. Propiedades del vanadio                                                                                  |                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| General                                                                                                                   |                        |
| Numero atómico                                                                                                            | 23                     |
| Serie química                                                                                                             | Metal de transición    |
| Grupo, periodo, bloque                                                                                                    | 5, 4 , d               |
| Apariencia                                                                                                                | Metálico gris plateado |
| Densidad (kg /m <sup>3</sup> )                                                                                            | 6110                   |
| Propiedades atómicas                                                                                                      |                        |
| Estructura cristalina                                                                                                     | bcc                    |
| Peso atómico ( )                                                                                                          | 50.9415 uma            |
| Radio medio                                                                                                               | 135 pm                 |
| Radio atómico calculado                                                                                                   | 171 pm                 |
| Radio covalente                                                                                                           | 125 pm                 |
| Radio de Van der Waals                                                                                                    | Sin datos              |
| Configuración electrónica                                                                                                 | [Ar]3d34s2             |
| Estados de oxidación (óxido)                                                                                              | 2, 3, 4, 5(anfótero)   |
| Propiedades Físicas e información diversa                                                                                 |                        |
| Estado de la materia                                                                                                      | sólido                 |
| Punto de fusión ( ° C )                                                                                                   | 1910                   |
| Punto de ebullición ( ° C )                                                                                               | 3409                   |
| Presión de vapor en el punto de fusión (Pa a 1910° C)                                                                     | 3,06                   |
| Velocidad del sonido (m/s)                                                                                                | 4560                   |
| Electronegatividad (Pauling)                                                                                              | 1,63                   |
| 1° potencial de ionización (kJ/mol)                                                                                       | 650,9                  |
| 2° potencial de ionización (kJ/mol)                                                                                       | 1414                   |
| 3° potencial de ionización (kJ/mol)                                                                                       | 2830                   |
| 4° potencial de ionización (kJ/mol)                                                                                       | 4507                   |
| 5° potencial de ionización (kJ/mol)                                                                                       | 6298,7                 |
| Calor latente de fusión ( kJ/mol)                                                                                         | 16.74                  |
| Calor latente de vaporización ( kJ/mol )<br>a 25° C<br>a 1910° C                                                          | 510                    |
|                                                                                                                           | 502                    |
| Entropía ( a 25° C, J/mol)                                                                                                | 28.95                  |
| Coeficiente de expansión térmica lineal ( ° C <sup>-1</sup> )<br>a 20 – 720° C (rayos X)<br>a 200 – 1000° C (dilatómetro) | 8.3*10 <sup>-6</sup>   |
|                                                                                                                           | 9.7*10 <sup>-6</sup>   |
|                                                                                                                           | 8.95*10 <sup>-6</sup>  |
| Conductividad térmica ( a 100° C, W/cm.K)                                                                                 | 0.31                   |
| Resistividad eléctrica (a 20° C, μΩ-cm)                                                                                   | 24.8 - 26.0            |

| Propiedades Físicas e información diversa        |                             |
|--------------------------------------------------|-----------------------------|
| Superconductividad de transición ( K)            | 5.13                        |
| Susceptibilidad magnética ( m <sup>3</sup> /mol) | 0.11                        |
| Módulo de elasticidad ( MPa)                     | (1.2 – 1.3)*10 <sup>5</sup> |
| Módulo de Shear ( MPa)                           | 4.64*10 <sup>4</sup>        |
| Esfuerzo de tensión (Mpa)                        | 210 – 250                   |
| Esfuerzo de cedencia ( MPa)                      | 125 – 180                   |
| Elongación ( % )                                 | 40 – 60                     |
| Relación de Poisson                              | 0.36                        |
| Dureza (BHN)                                     | 60                          |
| Dureza Mohs                                      | 7.0                         |
| Isótopos más estables                            |                             |
| <sup>48</sup> V                                  | Sintético                   |
| <sup>49</sup> V                                  | Sintético                   |
| <sup>50</sup> V                                  | Sintético                   |
| <sup>51</sup> V                                  | 100%                        |

| Tabla No. III.2. Propiedades físicas y químicas de compuestos de vanadio |                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pentóxido de vanadio (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )                    |                                                                                                      |
| Peso molecular (g/mol)                                                   | 181.88                                                                                               |
| Estado de oxidación                                                      | V <sup>5+</sup>                                                                                      |
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> )                                            | 3.357                                                                                                |
| Solubilidad                                                              | Ligeramente soluble en agua, 8 g/L a 20 °C. Soluble en anhídrido acético, acetato de etilo y acetona |
| Metavanadato de amonio (NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )                |                                                                                                      |
| Peso molecular (g/mol)                                                   | 116.98                                                                                               |
| Estado de oxidación                                                      | V <sup>5+</sup>                                                                                      |
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> )                                            | 2.326                                                                                                |
| Solubilidad                                                              | Soluble en agua, 5.2 g/L a 15 °C y 69.5 g/L a 96 °C. Insoluble en alcohol, éter ó NH <sub>4</sub> Cl |
| Metavanadato de sodio (NaVO <sub>3</sub> )                               |                                                                                                      |
| Peso molecular (g/mol)                                                   | 121.93                                                                                               |
| Estado de oxidación                                                      | V <sup>5+</sup>                                                                                      |
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> )                                            | Sin datos                                                                                            |
| Solubilidad                                                              | Soluble en agua, 211 g/L a 25 °C, 388 g/L a 75 °C                                                    |
| Ortovanadato de sodio (Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> )                 |                                                                                                      |
| Peso molecular (g/mol)                                                   | 183.91                                                                                               |
| Estado de oxidación                                                      | V <sup>5+</sup>                                                                                      |
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> )                                            | Sin datos                                                                                            |
| Solubilidad                                                              | Soluble en agua                                                                                      |

|                                                 |                                                                                                          |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Oxitricloruro de vanadio ( $\text{VOCl}_3$ )    |                                                                                                          |
| Peso molecular (g/mol)                          | 173.30                                                                                                   |
| Estado de oxidación                             | $\text{V}^{5+}$                                                                                          |
| Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )                    | 1.829                                                                                                    |
| Solubilidad                                     | Se descompone en solución. Soluble en alcohol, éter y ácido acético                                      |
| Tetróxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_4$ ) |                                                                                                          |
| Peso molecular (g/mol)                          | 165.88                                                                                                   |
| Estado de oxidación                             | $\text{V}^{4+}$                                                                                          |
| Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )                    | 4.339                                                                                                    |
| Solubilidad                                     | Soluble en ácidos o bases. De insoluble a poco soluble en agua.                                          |
| Sulfato de vanadilo ( $\text{VOSO}_4$ )         |                                                                                                          |
| Peso molecular (g/mol)                          | 163.00                                                                                                   |
| Estado de oxidación                             | $\text{V}^{4+}$                                                                                          |
| Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )                    | Sin datos                                                                                                |
| Solubilidad                                     | Muy soluble en agua fría (20-25 °C)                                                                      |
| Tetracloruro de vanadio ( $\text{VCl}_4$ )      |                                                                                                          |
| Peso molecular (g/mol)                          | 192.75                                                                                                   |
| Estado de oxidación                             | $\text{V}^{4+}$                                                                                          |
| Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )                    | Sin datos                                                                                                |
| Solubilidad                                     | Se descompone en solución                                                                                |
| Oxidicloruro de vanadio ( $\text{VOCl}_2$ )     |                                                                                                          |
| Peso molecular (g/mol)                          | 137.85                                                                                                   |
| Estado de oxidación                             | $\text{V}^{4+}$                                                                                          |
| Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )                    | 2.88                                                                                                     |
| Solubilidad                                     | Se descompone en agua fría. Soluble en ácido nítrico diluido                                             |
| Trióxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_3$ )  |                                                                                                          |
| Peso molecular (g/mol)                          | 149.88                                                                                                   |
| Estado de oxidación                             | $\text{V}^{3+}$                                                                                          |
| Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )                    | 4.87                                                                                                     |
| Solubilidad                                     | Soluble en agua caliente y ligeramente en agua fría; en ácido nítrico, en ácido hidrofúorhídrico y bases |
| Tricloruro de vanadio ( $\text{VCl}_3$ )        |                                                                                                          |
| Peso molecular (g/mol)                          | 157.30                                                                                                   |
| Estado de oxidación                             | $\text{V}^{3+}$                                                                                          |
| Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )                    | Sin datos                                                                                                |
| Solubilidad                                     | Soluble en alcohol y éter. Se descompone en agua de 3 a 18 °C                                            |

## Apéndice IV

Daños ocasionados por exposición al vanadio y sus compuestos más importantes.

| Tabla No. IV.1.<br>Efectos en humanos debido a inhalación de compuestos de vanadio |                                      |            |                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Tiempos de exposición cortos                                                       |                                      |            |                                                                                    |
| Sustancia                                                                          | Concentración<br>mg V/m <sup>3</sup> | Tiempo     | Efectos                                                                            |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y<br>NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>                 | 0.04 – 0.4                           | -          | Irritación de los bronquios y decoloro de lengua                                   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                      | 0.06                                 | 8 horas    | Tos y producción de mucosa                                                         |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                      | 0.1                                  | 8 horas    | Tos                                                                                |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en<br>hollín)                                       | 0.3                                  | -          | Irritación de los bronquios, tos, reducción de la función pulmonar y conjuntivitis |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                      | 0.3                                  | 8 horas    | Tos e irritación de los bronquios                                                  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                      | 0.6                                  | 5 minutos  | Tos                                                                                |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                      | 0.6                                  | 8 horas    | Tos e irritación de los bronquios                                                  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                      | 10 – 32                              | 2 – 5 días | Irritación de los bronquios y decoloro de lengua                                   |
| Aleaciones<br>V – Al                                                               | -                                    | -          | Irritación de los bronquios y decoloro de lengua                                   |
| FeV                                                                                | -                                    | -          | Irritación de los bronquios y decoloro de lengua                                   |
| V metálico                                                                         | -                                    | -          | Irritación de los bronquios                                                        |
| Tiempos de exposición largos (reportes epidemiológicos)                            |                                      |            |                                                                                    |
| Sustancia                                                                          | Concentración<br>mg V/m <sup>3</sup> | Tiempo     | Efectos                                                                            |
| Mineral de vanadio                                                                 | 0.01 – 2.12                          | 3 años     | Irritación de los bronquios y ojos                                                 |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                      | 0.01 – 0.52                          | 2.5 años   | Irritación de los bronquios                                                        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                      | 0.1 – 0.3                            | 11 años    | Irritación de los bronquios                                                        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                      | -                                    | 6 años     | Tos y dolor de pecho                                                               |

| Tabla No. IV.2. Resumen de exposición industrial de vanadio |                                                                 |                                           |                                                              |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Industria                                                   | Compuesto involucrado                                           | Concentración mg/m <sup>3</sup>           | Síntomas y síntomas de efectos tóxicos                       |
| Minerales de vanadio exploración y procesamiento            | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                   | 3 - 100                                   | Efectos respiratorios locales sin envenenamiento sistemático |
| Refinería de vanadio                                        | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> | 0.25                                      |                                                              |
| Refinería de vanadio                                        | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                   | 0.21 – 0.5                                | Irritación respiratoria                                      |
| Refinería de vanadio                                        | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                   | ≤ 12                                      | Irritación respiratoria                                      |
| Procesamiento de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>              | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                   | 0.5 – 2.2                                 | Irritación de bronquios y ojos                               |
| Planta fosforosa                                            | Vanadatos de Ytrio y Europio                                    | 1.5 (como V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | Traqueo bronquitis, dermatitis y conjuntivitis.              |
| Limpieza en caldera                                         | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 2 – 85                                    | Irritación respiratoria                                      |
| Limpieza en caldera                                         | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 30 – 104                                  | Intoxicación                                                 |
| Limpieza en caldera                                         | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                   | 99                                        | Sin intoxicación                                             |

## Apéndice V

### Productores de vanadio en el mundo

| Tabla No. V.1. Productores de vanadio en el mundo |                                                         |                                    |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------|
| País                                              | Nombre de la compañía                                   | Producto (s)                       |
| Argentina                                         | Pamet S.A.                                              | FeV                                |
|                                                   | Stein Ferroaleaciones S.A.C.I.F.A.                      | FeV                                |
| Australia                                         | Precious Metals Australia, Ltd.                         | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |
|                                                   | Vanadium Australia, Ltd.                                | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |
|                                                   | Xstrata AG (Vantech & Rhovan)                           | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |
| Austria                                           | Treibacher Industrie AG                                 | FeV                                |
| Bélgica                                           | Sadaci N.V. (sister company of BEAR Metallurgical Corp. | FeV-80                             |
| Brasil                                            | Compañía Paulista de Ferro Ligas                        | FeV                                |
|                                                   | Termoligas etalurgicas S.A.                             | FeV                                |
| Canadá                                            | Másteralloy Products Inc.                               | FeV                                |
| China                                             | Chengde Xinghua Vanadium Chemical Co. Ltd.              | FeV, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|                                                   | Emei Ferro-Alloy (Group) Co. Ltd.                       | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |
|                                                   | Hengyang Manganese Product Works                        | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |
|                                                   | Jinzhou Ferro-Alloy (Group) Co. Ltd.                    | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |
|                                                   | Nanjing Ferro-Alloy Works                               | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |
|                                                   | Panzhihua Iron & Steel Group                            | V, FeV                             |
|                                                   | Shanghai Non-Ferrous Metals Research Institute          | V                                  |
| Republica Checa                                   | Kovohute Mnísek as                                      | FeV                                |
|                                                   | NIKOM Ferroalloy Plant                                  | FeV                                |
| Finlandia                                         | Rautaruukki Oyj                                         | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |
| Francia                                           | Métaux Spéciaux SA (MSSA)                               | VCl <sub>3</sub>                   |
| Alemania                                          | GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie                 | FeV                                |
|                                                   | JLS Technik GMBH & Co. Spezialpulver KG                 | Polvo metálico                     |
| Hungría                                           | Hungaraloy                                              | FeV                                |
|                                                   | Ötvözetgyar                                             | FeV                                |
| India                                             | Bharat Aluminum Co.                                     | Lodos de V                         |
|                                                   | Birla Copper (Indo Gula Corp. Ltd.)                     | FeV                                |
| Italia                                            | Ginatta Torno Titanium                                  | V                                  |
| Japón                                             | Awamura Metal Industry Co. Ltd.                         | FeV                                |
|                                                   | NKK Corp.                                               | Aleación Al-V                      |
|                                                   | Sumitomo Sitix of Amagasaki Inc.                        | Metales y químicos                 |
|                                                   | Taiya Koko Co. Ltd.                                     |                                    |
| Kazajstán                                         | Ust-Kamenogorst Titanium & Magnesium Plant              | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |
| México                                            | Ferroaleaciones de México S.A.                          | FeV                                |
|                                                   | Ferralver S.A.                                          | FeV                                |
|                                                   | Ferromex (Ferrocarril Mexicano, S.A. de C.V.)           | FeV                                |

| País           | Nombre de la compañía                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Producto (s)                                                                                                                                                                                                                            |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Rusia          | JV Alkatrans<br>JSC Chusovskoy Iron & Steel Works<br>Kachkanarskiy GOK<br>Nizhny Iron & Steel Works<br>Novosibirsk Rare Metal Works<br>JSC Pervoural'skoye Mine Group<br>JSC Svyatogor<br>Uraledmet JSC<br>JSC Vanadiy-Tula (Vanadiy-Tulachermet IPS)<br>JSC Volkovskiy Ore Mine                                                                                | Aleación AV-87<br>FeV, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>Pelets Fe-V<br>Fe-V y escoria<br>V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>FeV conc.<br>FeV conc.<br>V, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>FeV, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>FeV conc. |
| Sudáfrica      | Highveld Steel & Vanadium Corp. Ltd. (Anglo American)<br>Rhombus Vanadium Holdings Ltd. (Rhovan)<br>Vametco Minerals Corp. (Stratcor)<br>Vanadium Technologies (Pty) Ltd.                                                                                                                                                                                       | FeV, óxidos, etc.<br><br>V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>FeV, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                                                                           |
| España         | Asturiana de Zinc, S.A.<br>Ferroaleaciones Especiales, S.A.                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | FeV<br>FeV                                                                                                                                                                                                                              |
| Tajikistán     | Leninbadskiy Rare Meals Combine                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | FeV y aleaciones                                                                                                                                                                                                                        |
| Ucrania        | Donetskiy Chemical-Metallurgical Plant                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | FeV y aleaciones                                                                                                                                                                                                                        |
| Estados Unidos | BEAR Metallurgical Corp. (PA)<br>Biam/General Titanium Inc. (CA)<br>Cyprus Climax Metals Co. (AZ)<br>Kerr-McGee Chemical Corp. (ID)<br>Oremet Wah Chang Corp. (OR)<br>Monico Alloys (CA)<br>Reading Alloys Inc. (PA)<br>Resource Alloys & Metals Inc. (MI)<br>Shieldalloy Metallurgical Corp. (NJ)<br>Strategic Minerals Corp. (Stratcor, NY)<br>Wah Chang (OR) | FeV<br>V<br>V<br>V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>V<br>V<br>Al-V y Ni-V<br>V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>FeV<br>FeV, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>V                                                                              |

| Tabla No. V.2. Producción mundial en volumen por país, 2004-2005 peso bruto<br>(toneladas métricas) |           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| Países productores                                                                                  | 2004      | 2005      |
| Republica de Sudáfrica                                                                              | 17,200.00 | 18,000.00 |
| Republica popular de China                                                                          | 14,000.00 | 14,500.00 |
| Rusia                                                                                               | 8,000.00  | 9,000.00  |
| Otros países                                                                                        | 1,000.00  | 1,000.00  |
| Total                                                                                               | 40,200.00 | 42,500.00 |

## Apéndice VI

### Diagramas de flujo comerciales para la recuperación de vanadio.

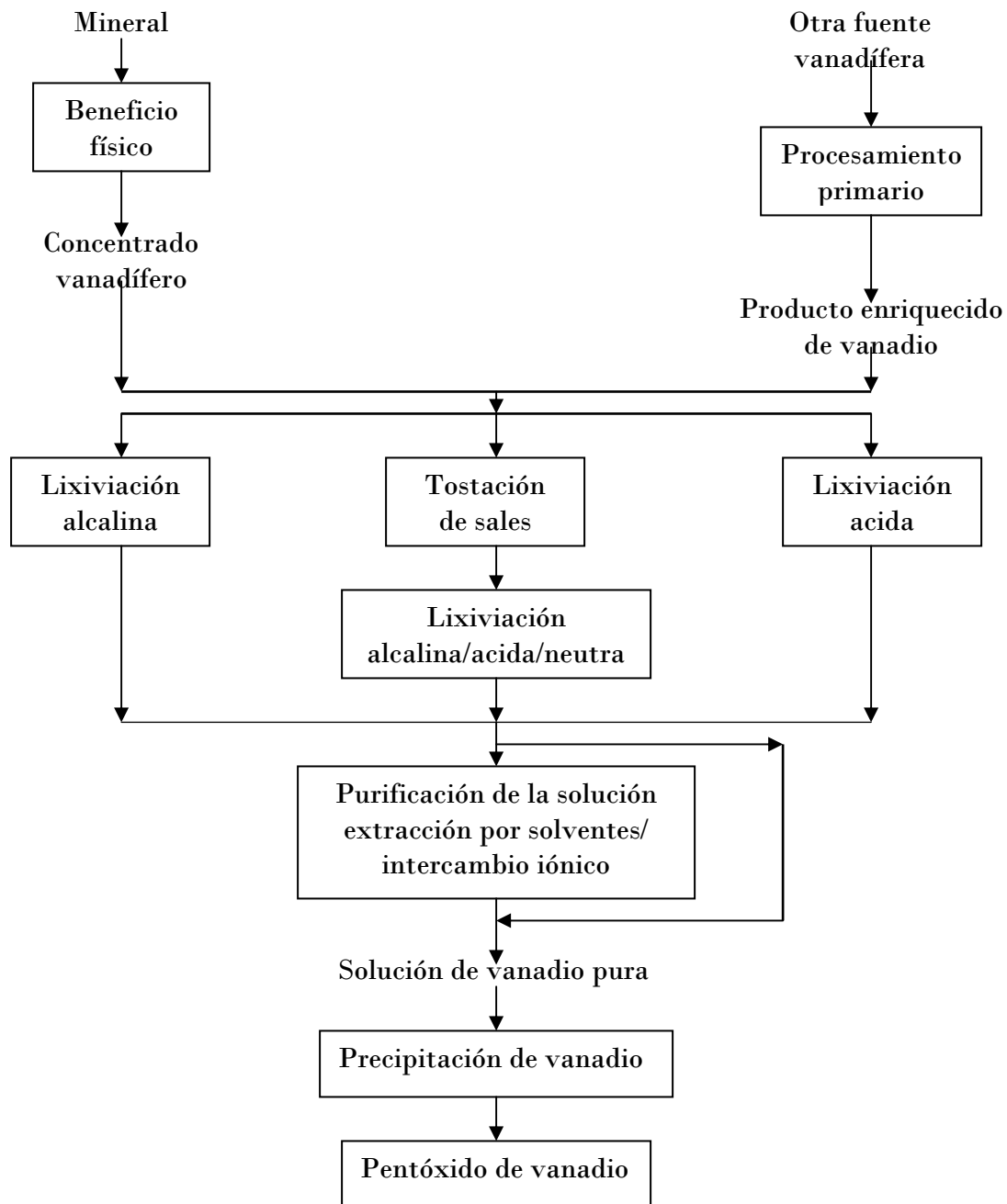


Diagrama de flujo No. VI.1. Diagrama de flujo general para el procesamiento de fuentes vanadíferas.

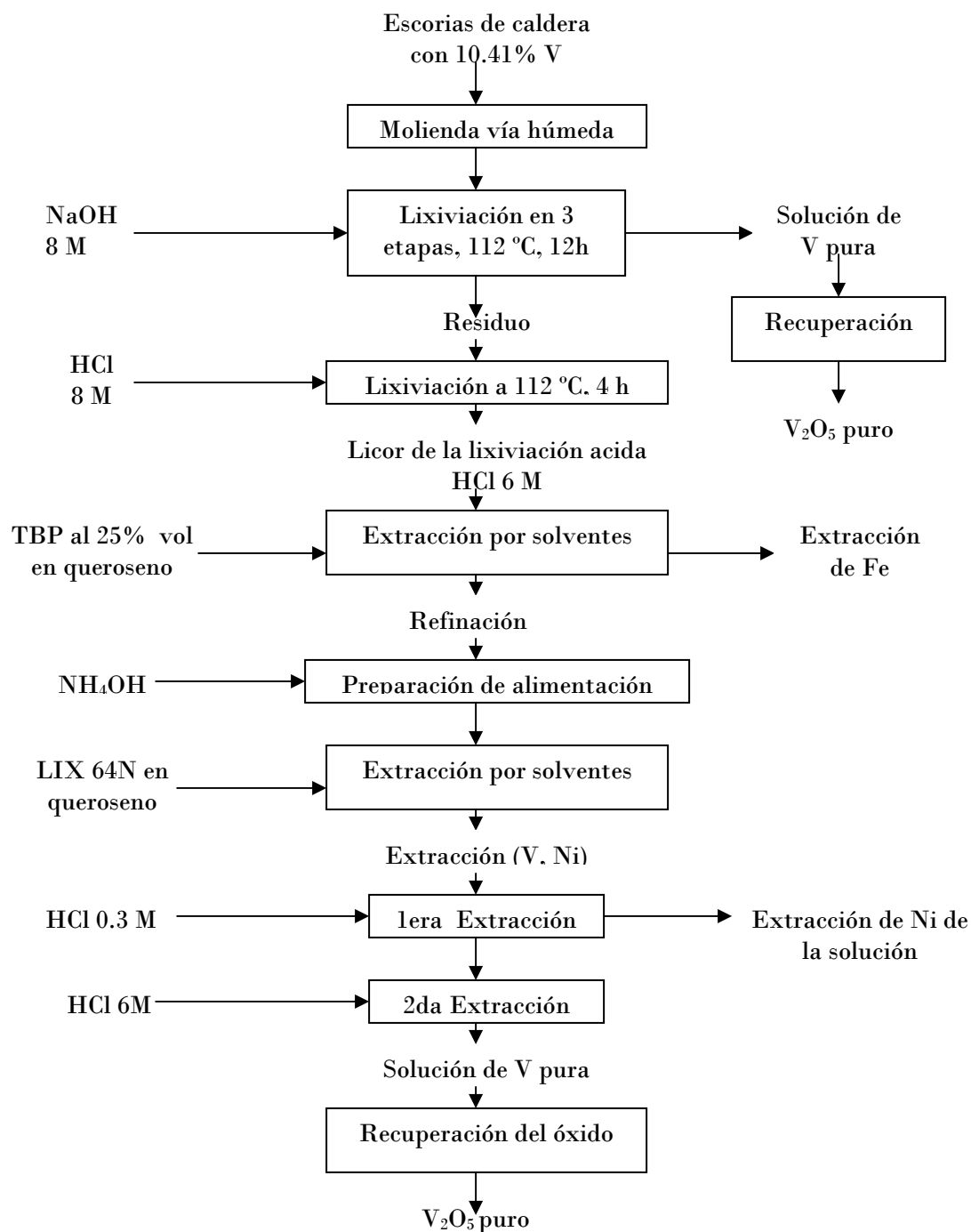


Diagrama de flujo No. VI.2. Recuperación de vanadio convencional a partir de escorias de caldera.

## Apéndice VII

### Importación y exportación de vanadio en México.

| Tabla No. VII.1. Exportación en volumen y valor, por presentación y destino, 2004-2005 (kilogramos y dólares). |            |              |            |              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------|------------|--------------|
| Forma de presentación y país de destino                                                                        | 2004       |              | 2005       |              |
|                                                                                                                | Kilogramos | Dólares      | Kilogramos | Dólares      |
| Principalmente vanadio E. U. A.                                                                                | 4,671,245  | 7,180,110.00 | 4,939,384  | 9,934,581.00 |
| Vanadio E. U. A.                                                                                               | ---        | ---          | 812        | 6,467.00     |
| Desperdicios y desechos E. U. A.                                                                               | ---        | ---          | 836        | 38.00        |

Kilogramos en peso bruto

Fuente Banco Nacional de Comercio Exterior

| Tabla No. VII.2. Importación en volumen y valor, por presentación y destino, 2004-2005 (kilogramos y dólares). |            |           |            |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|------------|------------|
| Forma de presentación y país de destino                                                                        | 2004       |           | 2005       |            |
|                                                                                                                | Kilogramos | Dólares   | Kilogramos | Dólares    |
| Vanadio E. U. A.                                                                                               | ---        | 124.00    | 4,643      | 267,709.00 |
| Los demás E. U. A.                                                                                             | 6          | 11,609.00 | 3          | 3,524.00   |
| Italia                                                                                                         | 3          | 8,772.00  | -          | 182.00     |
|                                                                                                                | 3          | 2,837.00  | 3          | 3,342.00   |

Kilogramos en peso bruto

Fuente Banco Nacional de Comercio Exterior

| Tabla No. VII.3. Cotización internacional por presentación y origen, 2004-2005 (dólares/libra) |      |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| Presentación                                                                                   | 2004 | 2005 |
| Aleaciones con un 98% de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , seguro y flete                        | 5.22 | ---  |

## 10. Bibliografía

1. Aguilar Palomares, Ricardo. Procesos extractivos del vanadio. Tesis I. Q. M., Facultad de química, 1980.
2. Baroch E.F. Encyclopedia of chemical technology: vanadium and vanadium alloys. Wiley, Nueva York, 1983.
3. Campos González, Tania. Obtención de  $V_2O_5$  a partir de residuos de combustión de una planta termoeléctrica. Tesis M en C., Facultad de química, 2002.
4. Escorza Morato Reyna, Aureliano. El vanadio y el níquel en algunos petróleos y asfaltos mexicanos. Tesis I. Q. M., Facultad de química, 1950.
5. Gupta C. K. y Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of vanadium. Process metallurgy 8. Elsevier Pub. B. V. Amsterdam, 1992.
6. Hideaki Tokuyama, Susumu Nii. Process development for recovery of vanadium and nickel from heavy oil fly ash by leaching and ion exchange. Department of chemical engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Japan. 2003.
7. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Vanadium. Environmental Health Criteria. World Health Organization, Ginebra, 1988, No. 81.
8. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds. World Health Organization, Ginebra, 2001, No. 29.
9. Ipinmoroti K. O. (Akure, Nigeria) and M. A. Hughes (Bradford, U. K). The mechanism of vanadium (IV) extraction in a chemical kinetic controlled regime. Hydrometallurgy, Vol. 24, No.2.
10. Lagerkvist G., Nordberg G.F. y Vouk V. Handbook on the toxicology of metals. Vanadium. Elsevier Science. Publishing, Amsterdam, 1986, Vol. II.
11. Marín S. Villarreal y B.I. Kharisov. Recovery of V and Mo from spent petroleum catalyst of PEMEX. Universidad Autónoma de Nuevo León, C.P. 66450, San Nicolas de los Garza, Nuevo León, México. 26/10/1999.
12. Másud A. Andel-latif. Recovery of vanadium and níquel from petroleum flyash. Mintek, 200 Hans Striendom Drive, 2125 Randburg, South Africa. 29/04/2002.
13. Montgomery Douglas C. Design and analysis of experiments. J. Wiley, New York, 1991.
14. Moskalyk, R.R., Alfantazi A.M. Processing of vanadium: a review. Department of metals and materials engineering, University of British Columbia, 309-6350 Stores Road, UBC, Vancouver, BC, Canada. 05/05/2003.
15. Smith J. M. Ingeniería de la cinética química. Compañía editorial continental, S. A. México, 1980, segunda edición.
16. Sohn Hong Yong y Milton Wadsworth E. Rate processes of extractive metallurgy. Plenum Press, New York, 1986.
17. Wilkinson Geoffrey y Cotton F. Albert. Química inorgánica avanzada. Editorial Limusa. México, 1988.
18. Wills, B. A. Mineral processing technology. Oxford, Inglaterra, 1994.
19. [www.quiminet.com.mx](http://www.quiminet.com.mx)
20. [www.coremisgm.gob.mx/productos/anuario](http://www.coremisgm.gob.mx/productos/anuario)