

Recuperación de Níquel, Vanadio y Molibdeno del Catalizador Agotado de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

Barrera A.*; Endara D.*; De la Torre E.*; Manangón L.*

*Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química, Departamento de Metalurgia Extractiva DEMEX, Quito, Ecuador
e-mail: {ana.barrera; diana.endara; ernesto.delatorre; eliana.manangon}@epn.edu.ec

Resumen: Se realizó el estudio de la lixiviación del catalizador agotado de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) de la Refinería Esmeraldas con el objetivo de recuperar níquel, vanadio y molibdeno. Se caracterizó física, química y mineralógicamente el catalizador agotado para confirmar la presencia de los metales de interés. Se realizó ensayos de lixiviación usando ácidos orgánicos: oxálico, cítrico y tartárico; inorgánicos: sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico y nítrico y bases: hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno. Se varió condiciones como: concentración del agente lixivante: 50, 100, 150, 200 y 250 g/L, tamaño de partícula: catalizador 106 μm y pulverizado, calcinación del catalizador a 700, 800 y 950 $^{\circ}\text{C}$, porcentaje de sólidos: 1, 10, 20, 30 % y tiempo del proceso 0, 0.5, 1, 3, 6, 12, 24 horas. Las mejores recuperaciones de níquel 70 %, vanadio 67 % y molibdeno 56 % fueron al trabajar con ácido sulfúrico a 250 g/L, tamaño de partícula de 106 μm , sin calcinación, 10 % de sólidos durante 3 horas. Se realizó ensayos de extracción por solventes y flotación iónica para separar los metales (Ni, V y Mo) de las soluciones ricas obtenidas en la lixiviación. El molibdeno se obtuvo mediante extracción por solventes usando tributil fosfato (TBP 0,5 mol/L) diluido en heptano, el metal contenido en la fase orgánica se separó usando ácido clorhídrico 0,1 mol/L. La flotación iónica se empleó para recuperar níquel y vanadio, metales presentes en la fase acuosa que se obtuvo del ensayo de extracción por solventes. Se usó como reactivo colector etilxantato de sodio al 5 % y como espumante aceite de pino al 100 %. Con estos métodos la recuperación de los metales fue más eficiente Ni 86 %, V 80 % y Mo 70 %. La torta que se obtuvo en los ensayos de lixiviación fue estabilizada mediante encapsulamiento en hormigón sustituyendo 10 % por cemento en la dosificación.

Palabras clave: Catalizador agotado, recuperación, níquel, vanadio y molibdeno.

Abstract: In this research, the recovery of nickel (Ni), vanadium (V) and molybdenum (Mo) from the spent catalyst originated at the Fluid Catalytic Cracking unit (FCC) of the Esmeraldas refinery was evaluated. The FCC catalyst was characterized mineralogically, physically and chemically to establish the content of Ni, V, and Mo. Leaching trials were conducted using organic acids (oxalic, citric, and tartaric), inorganic acids (sulfuric, hydrochloric, and hydrofluoric), and bases (sodium hydroxide and hydrogen peroxide). The process was studied by working at different conditions including: leaching agent concentration (50, 100, 150, 200 and 250 g/L), particle size (30 and 106 μm), calcination temperature (700, 800 and 950 $^{\circ}\text{C}$), pulp density (1, 10, 20 and 30 %), and processing time (0.0, 0.5, 1.0, 3.0, 6.0, 12.0 and 24.0 h). The highest recovery percentages were 70 % Ni, 67 % V, and 56 % Mo, and the best working conditions were sulfuric acid 250 g/L as leaching agent, particle size 106 μm , no previous calcination, 10 % pulp density, and processing time of 3 hours. Solvent extraction and ion flotation trials were performed to recover the metals from the leach liquors. In the solvent extraction process, tributyl phosphate (0.5 mol/L) was used to recover Mo, which was stripped by mixing the organic phase with hydrochloric acid (0.1 mol/L). Ni and V were recovered from the aqueous phase by ion flotation. Sodium ethyl xanthate 5 % was used as a collector and pine oil 100 % as a frother. The extraction values for these methods were 86 % Ni, 80 % V, and 70 % Mo. The solid residues obtained from the leaching tests were stabilized to immobilize the toxic components by replacing 10 % of cement in the composition of concrete.

Keywords: Spent catalyst, recovery, nickel, vanadium and molybdenum.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Catalizadores agotados

En muchas industrias químicas especialmente en las industrias de refinación de petróleo y petroquímica, grandes cantidades de catalizadores sólidos se utilizan de forma rutinaria. Los catalizadores sólidos contienen metales, óxidos metálicos o sulfuros y requieren su reemplazo después de un corto tiempo de funcionamiento. [3]

En las unidades de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCC), donde se realiza el proceso de conversión más importante de la refinación de petróleo se generan anualmente alrededor de 400 000 toneladas de catalizadores agotados en el mundo. La eliminación inadecuada de estos residuos peligrosos puede causar problemas ambientales debido a su contenido de metales. Metales como el platino, molibdeno, níquel, vanadio, entre otros se pueden extraer a partir del catalizador agotado antes de su eliminación. [5]

En el pasado los catalizadores agotados eran depositados en vertederos sin ningún tipo de tratamiento. Hoy en día, gracias a regulaciones ambientales algunos de estos residuos se han catalogado como tóxicos y peligrosos, exigiendo que se les dé tratamiento antes de su disposición final. Estos residuos representan una grave amenaza para el medio ambiente debido a la variedad de materiales utilizados en su producción, a su vez son también una fuente valiosa de diversos tipos de metales. [7]

Actualmente, los catalizadores agotados se gestionan industrialmente a través de la regeneración para extender su vida útil, el depósito en vertederos para su disposición final y el reciclado de metales valiosos. Sin embargo, la regeneración de catalizadores agotados solo puede ser aplicada un número limitado de veces y en sistemas catalíticos específicos. [4]

Los metales pesados pueden estar presentes como parte del catalizador original (por ejemplo, cobalto o níquel en catalizadores de hidroprocesamiento) o pueden acumularse sobre el catalizador durante el uso (por ejemplo, níquel o vanadio en catalizadores de FCC). En efecto, estos materiales de desecho, que contienen altas concentraciones de metales, pueden ser considerados como "minerales artificiales" y pueden servir como materias primas secundarias con la consiguiente reducción en la demanda de recursos minerales primarios. [5]

Todos estos metales se pueden recuperar, de este modo, el reciclaje de catalizadores agotados traería beneficios tangibles para la ecología y la economía. Además, esto ayudaría a disminuir la cantidad de residuos tóxicos depositados en vertederos, con lo que se reduciría el consumo de energía y la contaminación ambiental que se produciría en comparación con las tecnologías de obtención de metales a partir de materias primas (menas). [13]

La recuperación de metales de los catalizadores agotados se puede lograr a través de dos métodos principalmente: hidrometalurgia y pirometalurgia. La hidrometalurgia disuelve los metales presentes en el catalizador por lixiviación usando ácidos o bases, de esta manera se obtienen compuestos metálicos comerciales. La pirometalurgia utiliza tratamientos térmicos tal como calcinación o fundición para separar los metales de los catalizadores agotados, sin embargo, esto conlleva altos costos de operación y poca rentabilidad. [2]

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización del catalizador agotado

Las propiedades físicas del catalizador agotado se determinaron mediante ensayos de densidad real y aparente. El análisis granulométrico se realizó en tamices Tyler compuestos por mallas estándar ajustadas a un vibrotamiz ATM ARROW siguiendo la norma ASTM C136-05. El área superficial, tamaño y volumen de poro se determinaron utilizando el equipo de isotermas de adsorción BET (Quantachrome NovaWin), se desgasificó durante 3 horas las muestras con nitrógeno seco como gas de medición, se trabajó con un rango de P/P₀ de 0.05 a 0.3.

Para determinar la composición química del catalizador, se realizó un análisis semi cuantitativo en el microscopio electrónico de barrido MEB-EDX (Tescan) con analizador de rayos X Quantax (Bruker), además se realizó una disgregación ácida en microondas, analizando el contenido mediante la técnica de absorción atómica en un equipo AAnalyst 300 marca Perkin Elmer. Para la caracterización toxicológica (TCLP) se siguió el procedimiento EPA 1311. La composición mineralógica se determinó usando un difractómetro de rayos X modelo D8 Advance (Bruker). [10]

2.2. Lixiviación

Se preparó soluciones de 100 mL de volumen con cada agente lixivante a las diferentes concentraciones, se colocó 1 gramo de catalizador agotado para tener una pulpa con 1 % de sólidos. Las pulpas formadas se agitaron durante 24 horas a 750 rpm. Se evaluó la concentración de los agentes lixiviantes: ácido oxálico, cítrico, tartárico, sulfúrico, nítrico, clorhídrico, fluorhídrico, hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno (50, 100, 150, 200 y 250 g/L), tamaño de partícula (material entero y pulverizado), temperatura de calcinación del catalizador agotado (700, 800 y 950 °C), porcentaje de sólidos (1, 10, 20, 30 %) y tiempo de lixiviación (0.0, 0.5, 1.0, 3.0, 6.0, 12 y 24 h).

Al finalizar cada ensayo se filtró la pulpa, obteniéndose una solución fuerte y una torta. La torta fue lavada y filtrada nuevamente, usando 50 mL de agua destilada, obteniéndose una solución débil. Las soluciones se analizaron mediante absorción atómica.

2.3. Extracción por solventes

El molibdeno se obtuvo al realizar ensayos de extracción por solventes usando el extractante tributil fosfato (TBP) a diferentes concentraciones: 0.1, 0.5, 1.0 y 3.0 (mol/L), con una relación fase orgánica-fase acuosa (A/O) de 1, durante 30 minutos. El metal se separó de la fase orgánica añadiendo ácido clorhídrico diluido (0.1 mol/L). [6]

2.4. Flotación iónica

La flotación iónica se empleó para recuperar níquel y vanadio presentes en la fase acuosa proveniente de la extracción por solventes. Para ello se usó una celda Denver de 1 litro de capacidad, con agitación de 0 a 2800 RPM y con inyección de aire. Como reactivo colector se usó etilxantato de sodio (EXNa) a 150 y 300 g/m³ y como espumante aceite de pino a 30 g/m³, el proceso duró 40 minutos.

2.5. Cristalización

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

Estas tres soluciones fueron cristalizadas obteniéndose productos secos cuyo contenido se analizó por difracción de rayos X.

Es importante mencionar que estos análisis son semi cuantitativos debido a que los sólidos obtenidos presentan una naturaleza amorfa.

2.6. Tratamiento de la torta lixiviada

La torta que se obtuvo en los ensayos de lixiviación se estabilizó mediante encapsulamiento en hormigón para inmovilizar los componentes tóxicos. Se prepararon probetas de hormigón con porcentajes de sustitución de cemento por torta lixiviada de 10 y 20 %.

Para la evaluación del hormigón se realizaron ensayos de resistencia a la compresión a los 7 y 28 días. El hormigón que se desea obtener es aquel que no requiera de un esfuerzo de compresión mayor a 210 kg/cm².

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del catalizador agotado

El catalizador agotado presentó las siguientes propiedades físicas mostradas en la Tabla 1.

El 80 % del catalizador agotado presentó un tamaño de partícula menor a 106 µm, la densidad aparente del catalizador agotado considera los espacios entre las partículas

Tabla 1. Propiedades físicas del catalizador agotado

Propiedad física	Valor
Granulometría d ₈₀ (µm)	106
Densidad real (g/cm ³)	1.01
Densidad aparente (g/cm ³)	0.95
Área superficial (m ² /g)	187
Tamaño de poro (Å)	7.90
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.08

siendo por tanto menor que la densidad de la propia partícula, es decir, que la densidad real. [11]

El tamaño de poro es de 7.9 Å por lo que se trata de microporos, el volumen de poro es de 0.08 cm³/g esto se determinó usando la metodología de la teoría de la curva -t.

La composición química del catalizador agotado se presenta en la Tabla 2. Los valores más altos que corresponden a aluminio y silicio se deben a que la matriz del catalizador es una masa de sílice SiO₂ y alúmina Al₂O₃. Los valores de níquel, vanadio y molibdeno son representativos y resultan atractivos para ser recuperados.

La caracterización mineralógica del catalizador agotado identificó los siguientes componentes cristalinos: faujasita alrededor del 80 %, caolinita, bohemita y muscovita alrededor del 10 %, los metales de interés, están presentes en forma de sulfuros: millerita, patronita y molibdenita en cantidades pequeñas por debajo del 2 %.

La caracterización toxicológica reportó que las concentraciones de mercurio y plomo en 2.7 y 1.6 veces respectivamente, exceden a los límites permisibles, como estos metales se consideran peligrosos para el medio ambiente y la salud de los seres humanos, se considera al catalizador agotado como un residuo peligroso.

Tabla 2. Composición química del catalizador agotado

Elemento	Contenido (%)
Aluminio	30.4
Silicio	29.7
Vanadio	2.2
Molibdeno	1.6
Titanio	1.4
Níquel	1.2

3.2. Influencia del agente lixivante y su concentración

En los ensayos realizados usando ácido oxálico, cítrico, tartárico, hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno a 50, 100 y 150 g/L, los porcentajes de recuperación de níquel, vanadio y molibdeno no alcanzaron valores mayores al 50 %. Se podría seguir trabajando con soluciones más concentradas de los ácidos orgánicos pero esto no es posible debido a que dichas soluciones a altas concentraciones tienden a saturarse y una vez concluida la lixiviación al obtener las soluciones fuertes estas se cristalizan complicando su lectura en el equipo de absorción atómica.

En la Fig. 1 se presentan los resultados de las recuperaciones de los metales de interés usando ácido sulfúrico (H₂SO₄),

nítrico (HNO_3), clorhídrico (HCl) y fluorhídrico (HF) a 150 g/L. El ácido fluorhídrico es el que posee la mejor afinidad con todos los metales de interés obteniendo: níquel 88.2 %, vanadio 87.2 % y molibdeno 85.1 %.

En estudios realizados por Mishra, Chaudhury, Kim y Ahn (2010) [9] se recomienda realizar ensayos de lixiviación añadiendo peróxido de hidrógeno a diferentes concentraciones: 10, 20 y 30 g/L a soluciones de ácido sulfúrico para aumentar la eficiencia en las extracciones de níquel, vanadio y molibdeno.

Como previamente ya se demostró que los mejores resultados usando ácido sulfúrico fueron a una concentración de 150 g/L, se prepararon nuevas soluciones añadiendo peróxido de hidrógeno, obteniéndose los resultados indicados en la Fig. 2.

Las recuperaciones de los metales de interés son muy parecidas, en todos los casos se tiene un ligero aumento en los valores de tan solo 1 o 2 %. Sin embargo son valores bajos y no se justifica el uso de este reactivo oxidante.

También se realizaron ensayos de lixiviación con el catalizador agotado usando como agente lixivante una base (hidróxido de sodio). En la Fig. 3 se muestran los resultados obtenidos.

Se puede apreciar que en los ensayos realizados se obtuvieron recuperaciones favorables de níquel y vanadio, con valores de alrededor del 70 % cuando se trabajó a una concentración de 150 g/L. El níquel metálico no es soluble en hidróxido de sodio [12] y por lo tanto se deberían haber alcanzado recuperaciones bajas

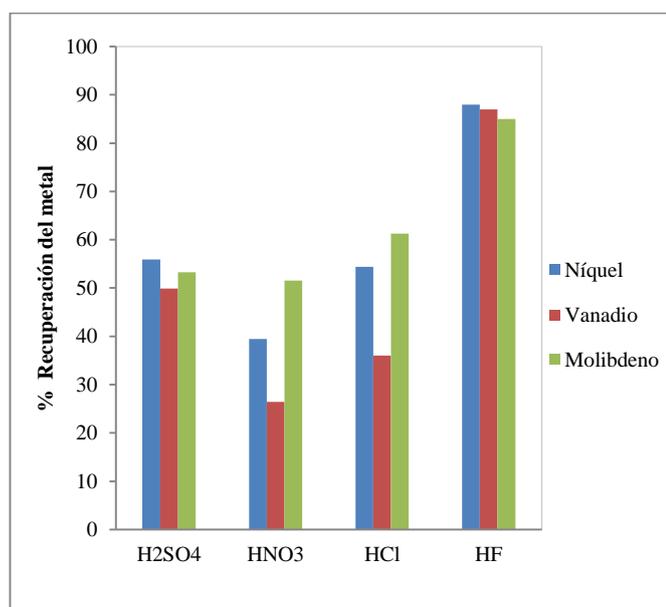


Figura 1. Recuperación de níquel, vanadio y molibdeno en los ensayos de lixiviación usando ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fluorhídrico a 150 g/L y 1 % de sólidos

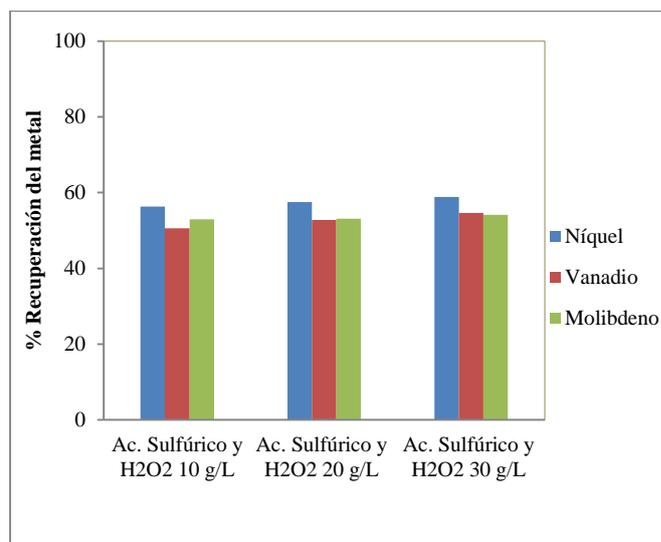


Figura 2. Recuperación de níquel, vanadio y molibdeno en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 150 g/L y peróxido de hidrógeno (10, 20 y 30 g/L) y 1 % de sólidos

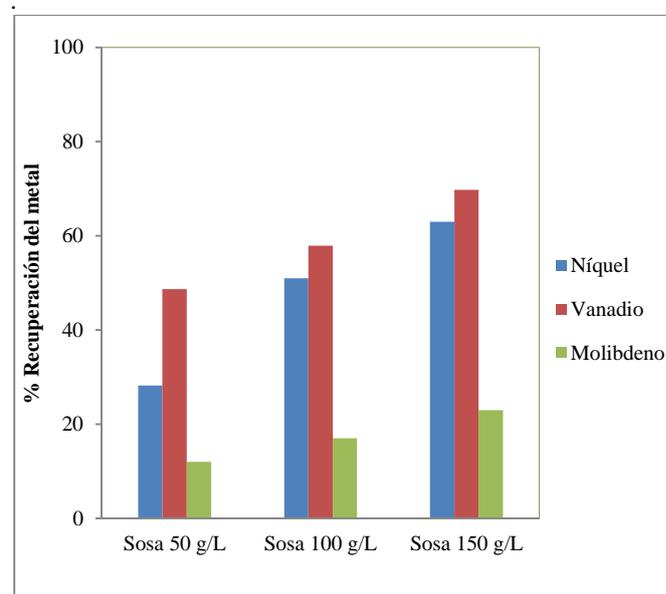


Figura 3. Recuperación de níquel, vanadio y molibdeno en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con hidróxido de sodio a 50, 100 y 150 g/L y 1 % de sólidos

Los resultados mostrados en la Fig. 3 presentan recuperaciones altas de este metal, esto se logra debido a que el níquel se encuentra en el gasóleo como un complejo metalporfirínico, es decir está asociado a las porfirinas que son un grupo de moléculas orgánicas muy amplio y muy estudiado, por lo tanto al ponerle en contacto con una base se logrará un pH alcalino que favorecerá su disolución. [8]

Comparando todos los ensayos de lixiviación realizados con ácidos orgánicos, inorgánicos y bases, la mejor recuperación se obtuvo al trabajar con ácido fluorhídrico a una concentración de 150 g/L.

Sin embargo se eligió como mejor agente lixivante al ácido sulfúrico, que presentó los mejores resultados de

recuperación después del ácido fluorhídrico, ya que su manipulación a nivel de laboratorio e industrial es más fácil que cuando se trabaja con los demás ácidos, además su costo es económicamente aceptable y presenta una selectividad alta con los metales de interés.

Para aumentar la eficiencia en la recuperación de los metales se trabajó con soluciones de ácido sulfúrico a concentraciones de 200 y 250 g/L. Los resultados se presentan en la Fig. 4.

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

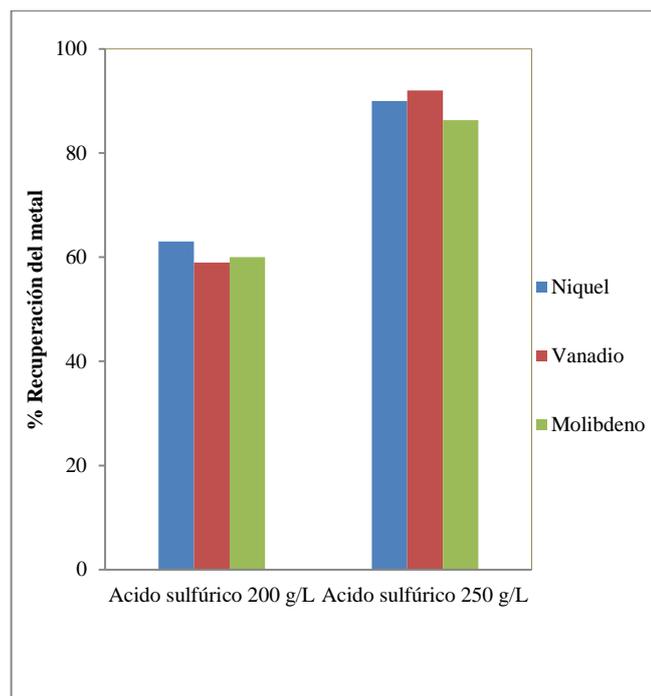


Figura 4. Recuperación de níquel, vanadio y molibdeno en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 200 y 250 g/L y 1 % de sólidos

3.3. Influencia del tamaño de partícula

Se analizó la influencia del tamaño de partícula usando el catalizador agotado a 106 y 30 μm , las dos muestras se lixiviaron en soluciones de ácido sulfúrico a 200 y 250 g/L.

Los porcentajes de recuperación de los metales de interés en los ensayos realizados son muy parecidos, cuando se trabaja con el catalizador a 30 μm se logra un pequeño aumento en la recuperación, mismo que no justifica los costos que se tendrían al realizar una pulverización tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial.

3.4. Influencia del catalizador agotado

Se calcinó el catalizador agotado a 3 temperaturas: 700, 800 y 950 $^{\circ}\text{C}$ con el fin de remover las impurezas presentes en el mismo y mejorar los porcentajes de recuperación de los metales en los ensayos de lixiviación. Una vez calcinado el

catalizador se procedió a disgregarlo ácidamente para que mediante un análisis de absorción atómica se puedan determinar los cambios en su composición.

El catalizador agotado calcinado a 800 $^{\circ}\text{C}$ es el que presenta los mejores resultados puesto que las concentraciones de níquel y molibdeno aumentan, sin embargo lo mismo no sucede con el vanadio esto se debe a que en el catalizador se encuentra como un sulfuro y a partir de 650 $^{\circ}\text{C}$ se transformó en óxido y empezó a volatizarse.

Con el catalizador calcinado a 800 $^{\circ}\text{C}$ se realizó ensayos de lixiviación usando ácido sulfúrico a 200 g/L y 1 % de sólidos, obteniendo las siguientes recuperaciones: níquel 13 %, vanadio 55 % y molibdeno 51 %.

La recuperación de níquel es baja debido a que la cantidad de níquel metálico presente en el mismo se transformó a óxido de níquel, el cual no es soluble en medio ácido. Con los resultados obtenidos en los dos ensayos se concluye que no es necesario darle un tratamiento térmico previo al catalizador agotado para su posterior lixiviación.

3.5. Influencia del porcentaje de sólidos

Los resultados de los ensayos de lixiviación variando el porcentaje de sólidos, se presentan en la Fig. 5.

El factor más importante y el que limita la lixiviación de los metales de interés del catalizador agotado es la relación que existe entre la concentración del agente lixivante y el porcentaje de sólidos.

A medida que aumenta el porcentaje de sólidos las recuperaciones de los metales disminuyen, ya que se tendría menor cantidad de ácido sulfúrico disponible para lixiviar una mayor cantidad de catalizador agotado.

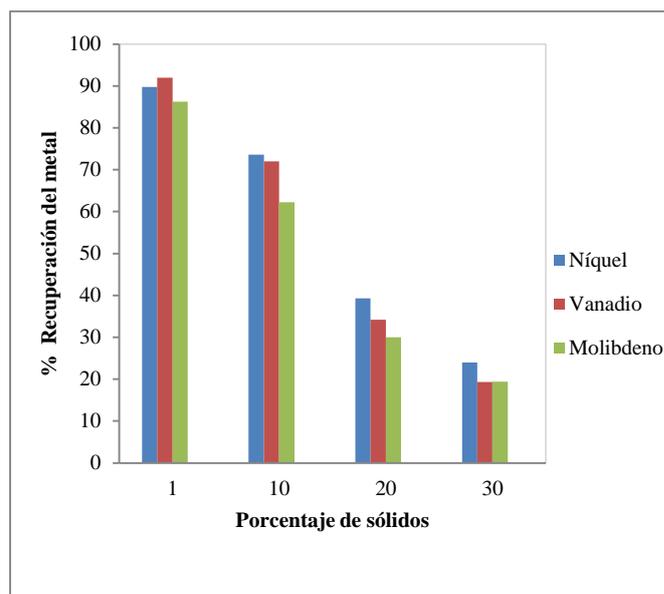


Figura 5. Recuperación de níquel, vanadio y molibdeno en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, a diferente porcentaje de sólidos

Al trabajar con un porcentaje de sólidos del 1 % las recuperaciones de los metales alcanzan valores superiores al 80 %, sin embargo cuando se trabaja con 10 % de sólidos las recuperaciones de los metales disminuyen pero la concentración de los mismos aumenta porque se ingresa mayor cantidad de catalizador agotado en el proceso.

3.6. Determinación del tiempo óptimo de lixiviación

En la Fig. 6 se presenta la cinética de lixiviación de níquel, vanadio y molibdeno trabajando con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos, durante 24 horas.

Las mejores recuperaciones se logran a las tres horas de iniciado el ensayo de lixiviación y son: 70 % de níquel, 68 % de vanadio y 56 % de molibdeno.

A partir de las 3 horas las recuperaciones de los metales de interés tienden a mantenerse en un valor constante, por lo que no será necesario seguir lixivando el material debido a que se tendría un consumo innecesario de energía.

3.7. Resultados de los ensayos de extracción por solventes y flotación iónica empleados para separar níquel, vanadio y molibdeno

Se realizaron ensayos de extracción por solventes y flotación iónica con el fin de purificar, concentrar y separar níquel, vanadio y molibdeno de las soluciones enriquecidas obtenidas en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado.

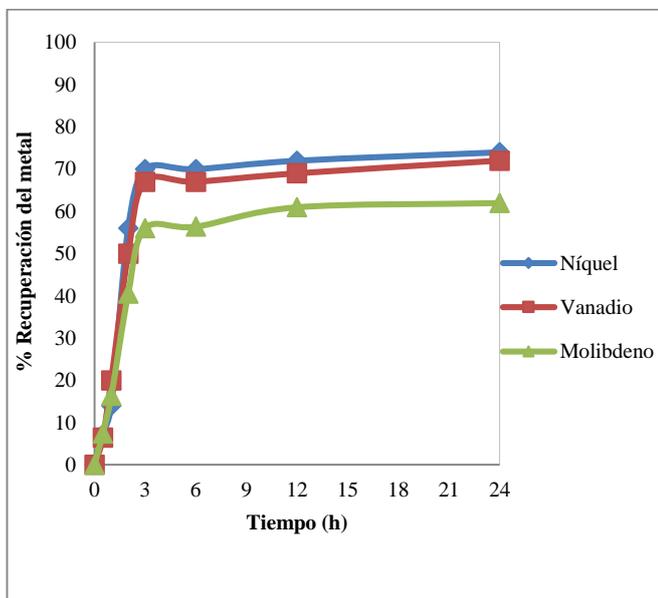


Figura 6. Recuperación de níquel, vanadio y molibdeno en los ensayos de lixiviación del catalizador agotado con ácido sulfúrico a 250 g/L, 10 % de sólidos, variando el tiempo

3.7.1. Extracción por solventes

La extracción por solventes se realizó con el fin de separar el molibdeno, se usó como extractante orgánico Tributitl fosfato

a diferentes concentraciones: 0.1; 0.5; 1 y 3 mol/L, con una relación fase acuosa-fase orgánica de 1, el proceso se llevó a cabo en dos etapas: extracción y reextracción. Los resultados de la etapa de extracción se muestran en la Figura 7.

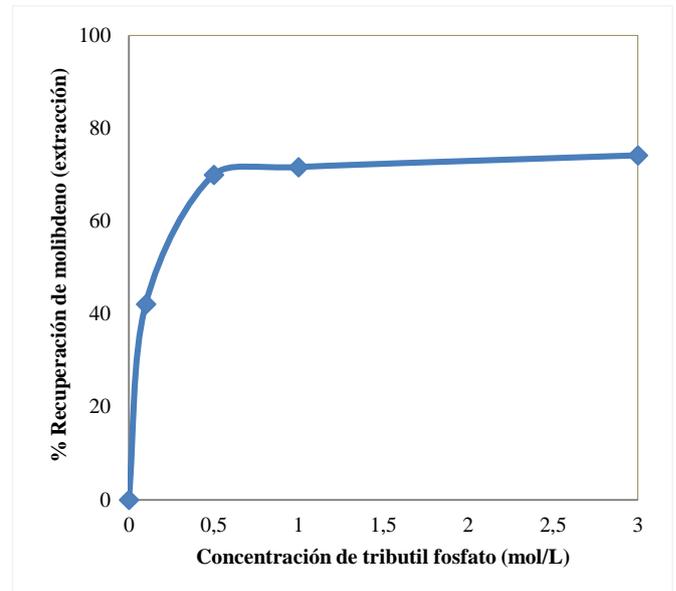


Figura 7. Recuperación de molibdeno en los ensayos de extracción por solventes de las soluciones lixivadas usando TBP a diferente concentración: etapa de extracción

En la Fig. 7 se muestra la influencia de la concentración del agente extractante TBP sobre la extracción del molibdeno. A la concentración de 0.1 mol/L de TBP se logra una recuperación de 40 % de molibdeno, a 0.5 mol/L de TBP se obtiene 70 % de recuperación, a partir de esta concentración se tiene un aumento constante en la recuperación de molibdeno, logrando el valor más alto 75 % a una concentración de 3 mol/L de TBP.

En trabajos anteriores se usaron como extractantes TBP, Cyanex 921, y Alamine 308 [9]. Se demostró que Cyanex 291 extraía la mayor cantidad de molibdeno de las soluciones lixivadas alcanzando valores mayores al 90 %. Sin embargo al realizar la segunda etapa de la extracción por solventes, no se logró separar el extractante Cyanex 921 de la fase orgánica que contenía al ión metálico, por lo que se sugirió usar TBP que también alcanzó recuperaciones altas y su separación es muy fácil.

La razón por la cual la separación de TBP es eficiente se debe al hecho de que contiene grupos atractores de electrones que proporcionan menor basicidad hacia las especies de metal, mientras que Cyanex 291 contiene grupos donadores de electrones. [6]

Se empleó ácido clorhídrico a diferentes concentraciones: 0.1; 0.5; 1.0 y 1.5 mol/L para separar el TBP de la solución orgánica, obteniendo el molibdeno en solución para su posterior cristalización. Los resultados se presentan en la Figura 8, se alcanzó una recuperación de molibdeno del 90 % a una concentración de 0.1 mol/L, a concentraciones más altas de ácido clorhídrico se tiene recuperaciones constantes.

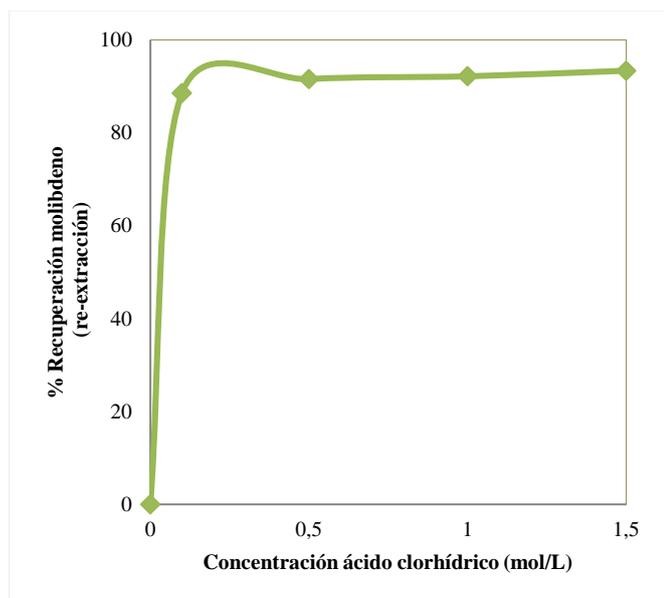


Figura 8. Recuperación de molibdeno en los ensayos de extracción por solventes de las soluciones lixiviadas usando TBP a diferente concentración: etapa de reextracción

3.7.2 Flotación iónica

En los ensayos de flotación iónica se usó como reactivo colector etil xantato de sodio (EXNa 5 %) a dos concentraciones: 150 y 300 g/m³. Como reactivo espumante se utilizó aceite de pino 100 % a una sola concentración: 30 g/m³.

Al trabajar con EXNa 150 g/m³ se obtiene una recuperación acumulada de níquel del 75 % en un volumen acumulado del 60 %, mientras que usando EXNa 300 g/m³ se logró una recuperación de níquel más eficiente del 86 % en un volumen acumulado del 70 %, por lo que el relave final tiene un volumen de tan solo 30 %. Los resultados del ensayo de flotación iónica se muestran en la Fig. 9.

El lixiviado usado para los ensayos de flotación contenía níquel y vanadio en solución, al lograr concentrar el níquel, en el relave quedó disuelto el vanadio.

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

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

El aceite de pino creó una espuma que fue capaz de mantener las burbujas cargadas del metal de interés (níquel) hasta que fueron removidas de la celda de flotación.

Un factor fundamental dentro del proceso de flotación fue la formación de burbujas proporcionada por la inyección de aire y la agitación dentro de la celda. Por ello en la etapa del

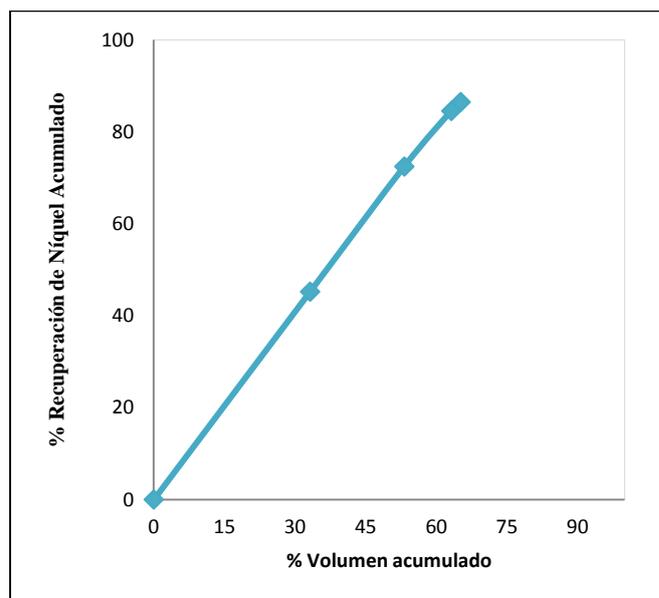


Figura 9. Recuperación de níquel en los ensayos de flotación iónica usando EXNa 300 g/m³, aceite de pino 30 g/ton, pH=3.5

acondicionamiento se trabajó a 900 RPM y en la etapa de flotación a 1300 RPM, con esta velocidad de agitación se formaron burbujas con un tamaño óptimo que mejoró el área de contacto entre los iones de níquel y la fase gaseosa logrando colectar de forma eficiente el metal de interés. [1]

3.4. Cristalización

En las soluciones cristalizadas de los procesos de extracción por solventes y flotación iónica se logró identificar la forma mineralógica en la que están presentes los metales de interés. En el concentrado de flotación cristalizado, se identificó que alrededor del 95 % se encuentra como sulfato de níquel hexahidratado (NiSO₄ 6H₂O), en el relave de flotación cristalizado se encontró que más del 90 % está como pentóxido de vanadio (V₂O₅) y en la solución orgánica cristalizada se identificó que alrededor del 70 % está como trióxido de molibdeno (MoO₃). Es importante mencionar que estos análisis son semi cuantitativos debido a que los sólidos obtenidos presentan una naturaleza amorfa.

3.5 Tratamiento de la torta lixiviada

La torta obtenida en la lixiviación se logró encapsular en hormigón sustituyendo en la dosificación 10 % de este sólido residual por cemento, a los 28 días se alcanzó una resistencia a la compresión de 194.78 kg/cm².

4. CONCLUSIONES

La composición química elemental del catalizador agotado determinó que los valores de níquel, vanadio y molibdeno son representativos y resultan atractivos para ser recuperados.

El área superficial, tamaño y volumen de poro presentaron valores menores a los que tiene un catalizador fresco debido a

la formación de coque y el depósito de metales contaminantes en el catalizador durante su uso.

El análisis toxicológico del catalizador agotado demostró que es un residuo peligroso porque las concentraciones de mercurio y plomo exceden en 2.7 y 1.6 veces respectivamente, a los límites permisibles establecidos por los estándares U.S EPA 40CFR 261.24.

Las recuperaciones más altas de níquel, vanadio y molibdeno determinadas en los ensayos de lixiviación son: 70 %, 67 % y 56 % respectivamente, esto se logró trabajando con ácido sulfúrico como agente lixivante a una concentración de 250 g/L, con el catalizador agotado sin realizar tratamiento térmico previo, con un tamaño de partícula de 106 μm , al 10 % de sólidos y durante 3 horas.

El factor más importante y el que limita la lixiviación eficiente de níquel, vanadio y molibdeno es la relación que existe entre la concentración del agente lixivante y el porcentaje de sólidos. A medida que aumenta el porcentaje de sólidos las recuperaciones de los metales disminuyen, ya que se tiene menor cantidad de ácido sulfúrico disponible para lixiviar una mayor cantidad de catalizador agotado.

La recuperación más eficiente de molibdeno mediante la técnica de extracción por solventes es de 70 %, usando el extractante tributil fosfato (TBP) a 0,5 mol/L diluido en heptano, con una relación fase acuosa y fase orgánica de 1.

La flotación iónica logró recuperar 86 % de níquel y 80 % de vanadio, usando como reactivo colector etil xantato de sodio 300 g/m³ y como espumante aceite de pino 30 g/m³, a un pH de 3.5 durante 40 minutos.

En el concentrado de flotación cristalizado, se identificó que alrededor del 95 % se encuentra como sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), en el relave de flotación cristalizado se encontró que más del 90 % está como pentóxido de vanadio (V_2O_5) y en la solución orgánica cristalizada se identificó que alrededor del 70 % está como trióxido de molibdeno (MoO_3).

La torta lixiviada fue estabilizada mediante encapsulamiento en hormigón sustituyendo 10 % de este sólido residual por cemento en la dosificación para inmovilizar los componentes tóxicos.

RECONOCIMIENTO

Al Departamento de Metalurgia Extractiva DEMEX de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria de la Escuela Politécnica Nacional del Ecuador.

REFERENCIAS

- [1] R. Alcalá, and Y. Cabaleiro, Obtención por flotación iónica del Ni y Co en licores obtenidos de la lixiviación ácida de las colas de Nicaro. Presented at: V Simposio Minería y Metalurgia: MINIMETAL. [Online]. Available: http://www.redciencia.cu/geobiblio/paper/2013_Alcala_Farina_MIN5-P10.pdf.
- [2] F. Alonso, S. Ramírez, J. Ancheyta, and M. Mavil, (2008). Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotreatmento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio. Revista Internacional Contaminación Ambiental. [Online]. 24(2), pp. 55–69. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=37024202>.
- [3] F. Amiri, I. Asghari, S. Mousavi and S. Tavassoli, (2013). Bioleaching of spent refinery catalysts: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. [Online]. 19(4), pp. 1069–1081. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X12004145>
- [4] F. Amiri, S. Mousavi, S. Sheibani and S. Yaghmaei, (2011). Recovery of metals from spent refinery hydrocracking catalyst using adapted *Aspergillus niger*. Hydrometallurgy. [Online]. pp. 65–71. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X11001204>
- [5] K. Aung and Y. Ting, (2005). Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*. Journal of Biotechnology. [Online]. 116(2), pp. 159–170. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165604005206>.
- [6] R. Banda, T. Nguyen, S. Sohn and M. Lee, (2013). Recovery of valuable metals and regeneration of acid from the leaching solution of spent HDS catalysts by solvent extraction. Hydrometallurgy. [Online] pp. 161–167. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X13000091>
- [7] A. Fornalczyk, (2012). Industrial catalyst as a source of valuable metals. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. [Online]. 55(2), pp. 864–868. Available: http://www.journalamme.org/papers_vol55_2/58299.pdf.
- [8] N. Márquez, F. Ysambert and C. De la Cruz, Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267099003049>.
- [9] D. Mishra, G. Chaudhury, D. Kim and J. Ahn, Recovery of metal values from spent petroleum catalyst using leaching-solvent extraction technique. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X09002941>.
- [10] J. Ricaurte, E. de la Torre, A. Guevara. (2014, Enero). Estudio Comparativo de la Recuperación de Zn de Polvos de Acería por Lixiviación con H_2SO_4 y HCl , electrodeposición electrolítica y bielectrolítica. Revista Politécnica. [Online]. 33(2), pp. 1-2. Available: http://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/156/pdf.
- [11] R. Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Butterworth-Heinemann publications, 2000, vol. 2, pp. 93–95.
- [12] A. Vogel, *Química Analítica Cualitativa*, 5ta. ed., Buenos Aires: Kapelus, 1974, pp. 12-14.
- [13] L. Zeng and C. Cheng, A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part I: Metallurgical processes. Available: http://www.researchgate.net/publication/257130795_A_literature_review_of_the_recovery_of_molybdenum_and_vanadium_from_spent_hydrodesulphurisation_catalysts_Part_I_Metallurgical_processes.