

**EXTRACCION DIFERENCIAL DE VANADIO, NIQUEL Y HIERRO
A PARTIR DE LOS LICORES DE LIXIVIACION DE LOS
RESIDUOS DE COMBUSTION DE COQUE DE PETROLEO**

Elisabetta ORLANDONI, Abilio NARANJO
Escuela de Ingeniería Química
Universidad de Los Andes
Mérida-Venezuela

RESUMEN

Se estudia la extracción diferencial líquido-líquido con D2EPHA disuelto en kerosen, del vanadio de licores de lixiviación, fuertemente cargados en níquel y hierro, de las cenizas de combustión de coque de petróleo de la Faja Bituminosa del Orinoco, así como el proceso de reextracción.

Se determinan: la influencia del pH y su reactivo de ajuste, la concentración del extractante en el kerosen, la relación fase orgánica a acuosa, así como la cinética y los equilibrios de la extracción. De la misma manera se estudia el proceso de reextracción, determinándose concentración de ácido en el acuoso, cinética y sus valores de equilibrio.

La extracción máxima de vanadio (96%) se obtiene en medio amoniacal a pH 5, con relación orgánico a acuoso 0.75:1, concentración de D2EPHA en kerosen 5% y tiempo de agitación 5 minutos. El níquel, en forma de amonio complejo, no es extraíble, permaneciendo siempre en la fase acuosa. La reextracción con HCl 1N separa el hierro del vanadio, permaneciendo el segundo en la fase acuosa.

ABSTRACT

Vanadium, Nickel and Iron differential extraction from leaching liquor of Venezuelan fuel oil coke combustion residues. Liquid-liquid differential extraction using D2EPHA dissolved in kerosene is studied for V, Ni and Fe rich leaching liquor from Orinoco fuel oil coke ashes and so is done for the reextraction process.

It has been determined not only pH and adjusting reactive, D2EPHA-kerosene concentration, organic-aqueous relation but also kinetics and extraction equilibrium. Similarly, acid concentration, kinetics and equilibrium have been determined for the reextraction process.

Vanadium maximum extraction (96%) is obtained in ammoniacal medium, pH 5, organic-aqueous relation 0,75:1, D2EPHA-kerosene concentration 5% and stirring time 5 minutes. Since Ni forms amine-complex, it is not extracted, always remaining in the aqueous phase. Reextraction using HCl 1N separates Fe from V, which remains in the aqueous phase.

INTRODUCCION

Las cenizas (fly ash) obtenidas del coque de petróleo son una fuente importante de vanadio. El vanadio se concentra en el coque hecho con los residuos de refinación de crudos. Al quemarse, se producen cenizas muy ricas en vanadio (1-5). Las cenizas se lixivian con ácido sulfúrico, el licor de lixiviación contiene los cationes de interés. La extracción o separación de estos cationes es el tema de este trabajo. Se usan cenizas provenientes de la Faja Bituminosa del Orinoco, cuyo análisis es: V 18,13%; Ni 5,91%, Fe = 0,93%; Mg 0,13%; Mn = 0,017% y Co 1,40%. Luego de la lixiviación (6) se obtiene un licor azul cuya composición promedio es: V 5,78; Ni 2,895 y Fe 0,42 en mg/cm³ de licor de lixiviación. Este licor constituye la materia prima para la ejecución del presente trabajo.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

1. Extracción

La solución acuosa que contiene los cationes a separar se mezcla con la solución extractante (orgánica) y se agita en un agitador de vaivén durante un tiempo determinado. La solución resultante se separa en un embudo de decantación, analizándose las fases. Como extractante se usa D2EPHA (diétil 2-hexilfosfórico) y como disolvente del extractante, kerosen. Se estudian los siguientes parámetros: pH, relación orgánico a acuoso (R), concentración del extractante (C) y tiempo de extracción (T).

2. Reextracción de la fase orgánica

La fase orgánica cargada con los cationes extraídos se mezcla con ácido clorhídrico de determinada concentración y se agita por un cierto tiempo. La solución resultante se separa en un embudo de decantación y se analizan las fases obtenidas. Se estudia la influencia de la concentración del ácido clorhídrico y tiempo de agitación en la reextracción.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

1. Extracción

- a) pH: el estado de acidez de la solución acuosa se varía con NH_4OH entre 2 y 11.
- b) R: la cantidad de solución extractante se varía con relación a la cantidad de fase acuosa, entre 0,25:1 hasta 3:1. Se mantiene el pH en el óptimo hallado anteriormente.
- c) C: la concentración de la solución extractante D2EPHA-kerosen se varía entre 2 y 6% en volumen, manteniendo los óptimos de los parámetros anteriores constantes.
- d) T: se varían los tiempo de agitación entre 5 y 30 minutos, usando los óptimos de los parámetros anteriores constantes.

2. Reextracción de la fase orgánica

- a) Concentración del ácido clorhídrico: se varía la normalidad del HCl entre 0,1 y 10 N.
- b) Tiempo de reextracción: se ensayan tiempos en el rango de 2 a 20 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Extracción

La Figura 1 muestra la dependencia de la extracción de los cationes con el pH de la solución acuosa. Se usa D2EPHA al 5% en kerosen. A pH=5 se extrae el máximo de vanadio (95%) y hierro (99%), por lo que se toma esta condición como la óptima de operación. El D2EPHA no extrae níquel, permaneciéndolo éste en la fase acuosa. Esto es muy importante ya que el esfuerzo de optimización del proceso de extracción se debe orientar sólo hacia la separación posterior entre el vanadio y el hierro.

La Figura 2 muestra la influencia en la extracción de la variación de la relación orgánico a acuoso a pH=5 usando D2EPHA al 5%. El máximo de extracción de vanadio (94%) y hierro (99%) se alcanza al variar R de 0,25:1 a 0,5:1 y luego la extracción permanece constante.

En la Figura 3 se observa como influye la concentración del D2EPHA en la extracción a pH=5 y R=0,75:1. Se extrae el 93% del

vanadio cuando C aumenta de 1 al 4%. El continuar incrementando la concentración del D2EPHA no aumenta la extracción de vanadio. El hierro presenta un comportamiento similar.

La Figura 4 presenta la influencia del tiempo de agitación en la extracción. A los 5 minutos de agitación se alcanza el equilibrio de extracción del vanadio y del hierro a las condiciones óptimas ya seleccionadas (pH=5, R=0,75:1 y C=5%).

2. Reextracción

La Figura 5 representa la influencia de la concentración del ácido clorhídrico en la reextracción. La concentración de HCl (1N) corresponde al punto donde se presenta la máxima extracción de vanadio (89%) y el mínimo de hierro (6%).

En la Figura 6 se muestra la variación de reextracción con el tiempo de agitación. El equilibrio de reextracción se alcanza en tiempos superiores a los 20 minutos, mucho mayores que el tiempo requerido en la extracción (5 minutos).

CONCLUSIONES

El máximo de extracción de vanadio (95,97%) se obtiene en las siguientes condiciones: licor a pH = 5, relación solución extractante a licor = 0,75:1, concentración de D2EPHA en kerosen = 5% (V/V) y tiempo de agitación = 5 minutos.

El níquel no es extraíble, permanece siempre en la fase acuosa cuando el extractante usado es D2EPHA.

La reextracción con ácido clorhídrico 1 N separa selectivamente el hierro del vanadio, permaneciendo éste último en la fase acuosa.

El D2EPHA es un extractante selectivo muy estable, de fácil regeneración y por ende, reciclable.

REFERENCIAS

- <1> KIRK R.E., GILMER D.F.; Enciclopedia de Tecnología Química, Primera Edición en Español, Tomo 15, UTTEA (1961)
- <2> FISHER R.P.; Can American Oil Refineries Yield Vanadium U.S. Geological Survey, Denver, Colorado (1973)

- <3> VILORIA D.A., KRASUK J.H.; Mejoramiento de Crudos Pesados Venezolanos (II) Desfaltación del Crudo Boscán, Acta Científica Venezolana 27:59-67 (1976)
- <4> WHIGHAM W.; New in Extraction: Vanadium from Petroleum Chemical Engineering. March 1 (1965)
- <5> THORNHILL DENIS H.; La presencia del Vanadio y Níquel en los Crudos Pesados Venezolanos y sus implicaciones. Segunda Conferencia Internacional sobre Crudos Pesados y Arenas Bituminosas. Caracas, Venezuela
- <6> ORLANDONI de B. E., ALVAREZ C. H.; Vanadio a partir de los residuos de Combustión de Coque de Petróleo: Lixiviación. Ciencia e Ingeniería, Vol. 17 N° 2, 188-192 (1985)
- <7> HERNANDEZ R.M.; Níquel y Vanadio de los Residuos de Combustión de Coque de Petróleo. Tesis de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela (1983)
- <8> SUAREZ G. de C. J.; Físicoquímica de los Procesos Hidrometalúrgicos. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela (1982)
- <9> CURTMAN L.J.; Análisis Químico Cualitativo. Manuel Marín y Cía. Editores, España (1965)

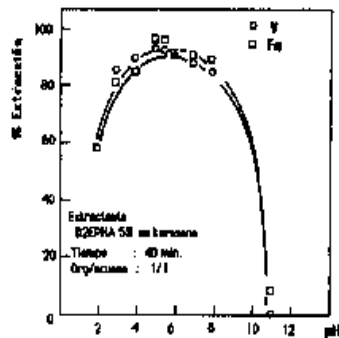


FIG. 1.-INFLUENCIA DEL pH EN LA EXTRACCIÓN DEL VANADIO Y HIERRO EN PRESENCIA DE HUMIEL.

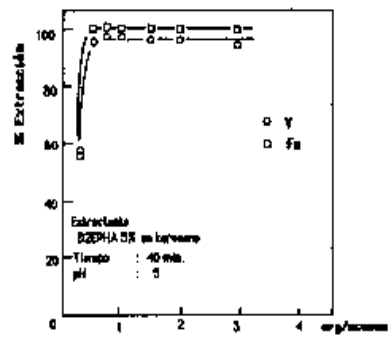


FIG. 2.-INFLUENCIA DE LA RELACION ORGANICO A ACIDOS EN LA EXTRACCIÓN DEL VANADIO Y HIERRO EN PRESENCIA DE HUMIEL.

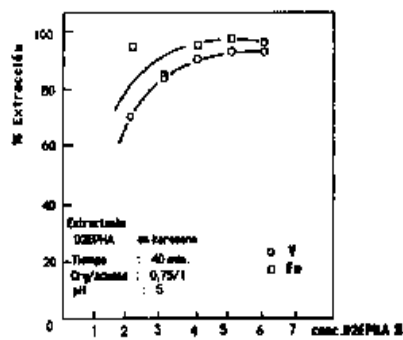


FIG. 3.-INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE DZEPHA EN LA EXTRACCIÓN DEL VANADIO Y HIERRO EN PRESENCIA DE HUMIEL.

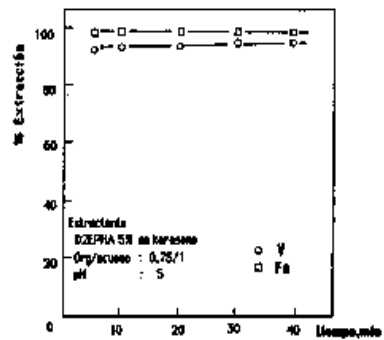


FIG. 4.-INFLUENCIA DEL TIEMPO DE AGITACIÓN EN LA EXTRACCIÓN DEL VANADIO Y HIERRO EN PRESENCIA DE HUMIEL.

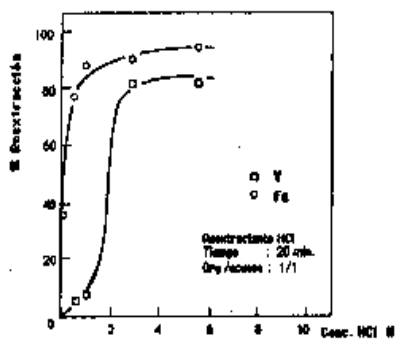


FIG. 5.-INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL HCl EN LA REEXTRACCIÓN DEL VANADIO Y HIERRO.

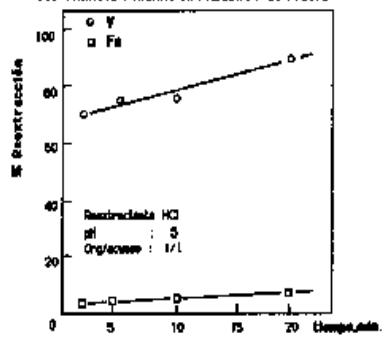


FIG. 6.-INFLUENCIA DEL TIEMPO DE AGITACIÓN EN LA REEXTRACCIÓN DEL VANADIO Y HIERRO.