

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Departamento de Química

TRABAJO DE DIPLOMA

Evaluación de las cenizas de la combustión del petróleo
como fuente alternativa para la obtención de vanadio y
níquel

Autor: Alejandro Ramón Darcourt Dorticós

Tutores: Lic. Laura Ailin Perdomo Gómez

Dr. Lorenzo Perdomo González

Santa Clara, noviembre, 2022
Copyright©UCLV

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Department of Chemistry

BACHELOR THESIS

Evaluation of ashes from oil combustion as an
alternative source for obtaining vanadium and nickel

Author: Alejandro Ramón Darcourt Dorticós

Supervisors: Lic. Laura Ailin Perdomo Gómez

Dr. Lorenzo Perdomo González

Santa Clara, November, 2022
Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubián” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

Atribución- No Comercial- Compartir Igual



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830

Teléfonos.: +53 01 42281503-1419



ACTA DE CONFORMIDAD PARA ESTUDIANTES DE PREGRADO

Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas

Por una parte: Alejandro Ramón Darcourt Dortchs
estudiante de la carrera de: Química

en la facultad de: Química y Farmacia, en lo adelante **EL**

ESTUDIANTE. Con número de identidad permanente: 99021412283 o pasaporte:

Juan Alberto Ribalta Quereda Jefe del Departamento Docente de:

Química
en la ya mencionada facultad, en lo adelante **EL JEFE DE DEPARTAMENTO**, y
Laure Ailin Perdomo Gómez y Lorenzo Perdomo González profesor(es) encargado(s)

de tuturar el Trabajo de Diploma **DEL ESTUDIANTE**, en lo adelante **EL TUTOR**.

Reconocen que:

- I. A **EL ESTUDIANTE** se le ha aprobado como tema de investigación para su Trabajo de Diploma el titulado Evaluación de las cenizas de la combustión del petróleo como fuente alternativa para la obtención de vanadio y níquel
- II. **EL ESTUDIANTE** no divulgará información concerniente a la investigación, tanto durante el desarrollo como tras la culminación de esta sin la debida autorización **DEL TUTOR** o **EL JEFE DE DEPARTAMENTO**.
- III. Que el Trabajo de Diploma fruto de la labor investigativa de **EL ESTUDIANTE** y la asesoría de **EL TUTOR**, resulta de **TITULARIDAD EXCLUSIVA** de la Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas.
- IV. **EL ESTUDIANTE** una vez aprobada su tesis para la defensa, depositará una copia electrónica de la misma en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
- V. A partir de la defensa y aprobación del Trabajo de Diploma, la publicación total, parcial o la elaboración de cualquier obra que se derive de esta investigación por parte de **EL ESTUDIANTE**, contará con la coautoría de **EL TUTOR** y viceversa, resultando de referencia obligada esta obra en cualquier otra que se elabore. El incumplimiento de esta cláusula, puede llevar consigo el inicio de procesos de plagio. Todo lo anterior de acuerdo a la normativa de Derecho de Autor vigente en Cuba.

Y para que así conste se firma la presente en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, a los 23 días del mes de noviembre del año 2022.

[Firma]
EL ESTUDIANTE

[Firma]
JEFE DE DEPARTAMENTO

[Firma]
TUTOR

[Firma]
TUTOR

Resumen

En el trabajo se evalúa un procedimiento para procesar las cenizas de combustión del petróleo que se generan en la termoeléctrica de Cienfuegos Carlos Manuel de Céspedes, las cuales contienen entre 7 – 8,7 % de Fe, entre 4 – 5,3 % de Ni, y entre el 20 – 21,7 %. El tratamiento químico aplicado consiste en lixiviación con ácido sulfúrico, seguida de una precipitación con carbonato de sodio y calcinación, obteniéndose un producto recuperado con contenidos de Ni entre 2,7 – 3,8 % y de V entre 15,8 – 20 % de utilidad práctica. El proceso de lixiviación de las cenizas genera un residual sólido con contenidos de V entre 19 – 22 % y de Ni entre 3 – 4 %, el cual puede ser procesado mediante aluminotermia obteniéndose como resultado de este proceso un metal y una escoria, productos con valiosas aplicaciones prácticas.

Abstract

In the work, a procedure is evaluated to process the oil combustion ashes that are generated in the Cienfuegos Carlos Manuel de Céspedes thermoelectric plant, which contain between 7 – 8.7 % of Fe, between 4 – 5.3 % of Ni, and between 20 – 21.7 %. The chemical treatment applied consists of leaching with sulfuric acid, followed by precipitation with sodium carbonate and calcination, obtaining a recovered product with Ni contents between 2.7 – 3.8 % and V between 15.8 – 20 % of practical use. The ash leaching process generates a solid residual with V contents between 19 – 22 % and Ni between 3 – 4 %, which can be processed by aluminothermy, obtaining as a result of this process a metal and a slag, products with valuable practical applications.

Índice	
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1. MARCO TEÓRICO	6
1.1 Generación de energía en centrales térmicas	6
1.2. Cenizas de combustión de petróleo	8
1.3. Composición y niveles de contaminación	9
1.4. Estrategia química de procesamiento de cenizas de combustión del petróleo	10
1.4.1 Lixiviación	11
1.4.2. Mecanismo de la lixiviación	11
1.4.3. Proceso y condiciones de operación para la lixiviación	12
1.6. Técnicas de caracterización	13
1.6.1. Espectroscopia de absorción atómica (EAA)	13
1.6.2. Colorimetría	13
Capítulo 2. MATERIALES Y MÉTODOS	17
2.1 Muestra de estudio. Cenizas de combustión del petróleo	17
2.2 Procedimiento de trabajo	17
2.2.1 Determinación de humedad	19
2.2.2 Proceso de lixiviación ácida	19
2.2.3 Proceso de precipitación	20
2.2.4 Preparación de las termitas	22
2.3 Equipamiento	23
2.4 Técnicas de caracterización	24
Capítulo 3. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	27
3.1 Determinación de humedad	27
3.2 Análisis de las fracciones de cenizas	27
3.3 Procesamiento químico de las cenizas de combustión del petróleo	28
3.2.2 Proceso de precipitación	33
3.2.3 Escalado	35
3.3 Utilización del residual generado en la conformación de termitas	37
3.3.1 Termita de manganeso	38
3.3.2 Termita de hierro	39
CONCLUSIONES	42
RECOMENDACIONES	43
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
Anexos	48

INTRODUCCIÓN

Los residuos sólidos son sustancias, productos o subproductos, en estado sólido o semisólido, que al no ser manejados adecuadamente pueden causar riesgos a la salud y el medio ambiente. Dichos residuos proceden principalmente de la generación de bienes y servicios, y de las actividades de consumo. Estos residuos se pueden clasificar en dos grandes grupos, los residuos sólidos peligrosos y los no peligrosos. Los peligrosos, como su nombre indica, agrupan aquellos residuos que pueden suponer un peligro para el ciudadano o para el medio ambiente, debido a sus propiedades corrosivas, explosivas o tóxicas [1].

En Cuba, la política ambiental se ejecuta mediante un trabajo integral de los instrumentos de la gestión ambiental que se listan a continuación: la Estrategia Ambiental Nacional, el Programa Nacional de Medioambiente y Desarrollo y los demás programas, planes y proyectos de desarrollo económico y social; la cual ha estado definida y sostenida por los principios de desarrollo económico y social equitativo para todo el pueblo, delineado por nuestro proceso revolucionario [2].

Para nuestro país, siempre ha estado clara la necesidad de proteger el medio ambiente, de aquí que, en la Ley 81 del Medio Ambiente se plantee: “Cuba presta especial atención a la protección del medio ambiente en el contexto de una política de desarrollo consagrada en la obra revolucionaria iniciada en 1959”, como expresión de lo cual el Artículo 27 de la Constitución de la República postula que “El Estado protege el medio ambiente y los recursos naturales del país. Reconoce su estrecha vinculación con el desarrollo económico y social sostenible para hacer más racional la vida humana y asegurar la supervivencia, el bienestar y la seguridad de las generaciones actuales y futuras. Corresponde a los órganos

competentes aplicar esta política. Es deber de los ciudadanos contribuir a la protección del agua, la atmósfera, la conservación del suelo, la flora y la fauna" [3, 4].

En la Estrategia Ambiental Nacional (2016 – 2020), documento que establece los principios para el quehacer ambiental nacional y caracteriza los principales problemas ambientales, se señala un insuficiente nivel de aprovechamiento de los residuales en la mayoría de las entidades productivas, debido a la carencia de infraestructura y tecnologías adecuadas, así como la ausencia de cultura para estas prácticas y los beneficios derivados de su aplicación, proponiéndose un incremento en el manejo de residuos sólidos y la habilitación del Confinatorio de Desechos Peligrosos en la Central Electronuclear (CEN) de Juraguá para el confinamiento de los desechos peligrosos generados en el país [3].

En Cuba, el 40,6 % de la capacidad de generación de electricidad se produce en centrales termoeléctricas, el 21,7 % con motores a fuel oil, y el 21,9 % con motores a diésel. Estas dos últimas tecnologías, en los emplazamientos de generación distribuida instalados en todas las provincias del país [5]. De aquí, que las centrales termoeléctricas constituyen la principal fuente de generación de cenizas contaminantes durante la producción de energía eléctrica en nuestro país, las cuales se extraen en los mantenimientos periódicos ejecutados, existiendo actualmente más de 1 200 toneladas de estos residuales, cantidad que se incrementa continuamente [6].

Se denomina cenizas de combustión, al residuo o porcelana hallada en las calderas de combustión, después de la quema del petróleo, este residuo puede contener muchos elementos, pero los más importantes, para esta investigación, son vanadio y níquel. Las características de cada tipo de ceniza producida dependen del tipo de combustible y la caldera. El carbón produce relativamente gran cantidad de ambas cenizas, mientras que el

petróleo produce poca ceniza de fondo, pero más cenizas volantes, y el gas produce poco de ambas cenizas. En las cenizas de fondo se quedan los componentes del combustible que no son volátiles, muchos de los cuales son tóxicos [7]. La recuperación de los metales contenidos en estos residuos permitirá valorizarlos y disminuir la posibilidad de contaminación que podría originar su acumulación en ambientes naturales.

Problema práctico

Más del 80 % de la matriz energética de Cuba se basa en la quema de combustibles fósiles, petróleo y sus derivados, lo cual genera productos altamente contaminantes. Una parte de las cenizas de combustión salen a la atmósfera junto con los gases (fly ash) y otra queda en el fondo o adherida a las paredes o tuberías de la instalación (bottom ash). Estas cenizas son consideradas residuales peligrosos debido a la cantidad y variedad de contaminantes presentes en ellas, por lo que deben ser dispuestas por tiempo indefinido en el Confinatorio Nacional de Desechos Peligrosos, al no existir en el país una estrategia de procesamiento de estos residuales.

Problema científico

La ausencia, en Cuba, de una tecnología de procesamiento de las cenizas de la combustión del petróleo, conduce a evaluar una alternativa de procesamiento químico económicamente rentable, de estos residuales que permita su inactivación y la recuperación del vanadio y el níquel presente en estos residuales.

Hipótesis

A partir del procesamiento químico de las cenizas de combustión del petróleo pueden ser recuperados el vanadio y níquel contenidos en ellas, convirtiendo este residual en una fuente alternativa de estos valiosos elementos.

Objetivo general

Obtener un concentrado de vanadio y níquel a partir del procesamiento químico de las cenizas de combustión del petróleo de la termoeléctrica Carlos Manuel de Céspedes de Cienfuegos.

Objetivos específicos

1. Caracterizar, desde el punto de vista químico, las cenizas de combustión del petróleo de la termoeléctrica Carlos Manuel de Céspedes de Cienfuegos.
2. Evaluar un procedimiento que permita obtener un concentrado de vanadio y níquel a partir del procesamiento de las cenizas de combustión del petróleo
3. Caracterizar químicamente el concentrado de vanadio y níquel obtenido, así como el residual sólido generado.

Capítulo 1: Marco Teórico

Capítulo 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Generación de energía en centrales térmicas

La generación de energía en las termoeléctricas se realiza a través del vapor generado por la combustión del petróleo, donde se realizan modificaciones tecnológicas para los diferentes crudos, para mejorar la calidad de la combustión. La combustión es una reacción química en la que un oxidante interactúa con un combustible liberando grandes cantidades de calor. En las calderas se aprovecha la temperatura de los gases productos de la combustión para calentar el agua. Se caracterizan por su alta eficiencia, su baja complejidad, su fácil uso y mantenimiento y los bajos precios del combustible en comparación con otras fuentes de calor. La principal desventaja de este tipo de calderas es la producción de gases de efecto invernadero y material particulado producto de la reacción de combustión. Todas las calderas de combustión, sin importar su tipo, deben contar con los siguientes elementos mínimos para su funcionamiento [8].

- Cámara de combustión: es donde se lleva a cabo la reacción de combustión y dependiendo de la configuración de la caldera puede o no ser parte integral del sistema de transferencia de calor. Las principales configuraciones de calderas para cámaras de combustión alimentadas con fueloil son acuotubulares (son aquellas en las que el agua circula por el interior de los tubos y los humos de combustión por el exterior de estos) y pirotubulares (son aquellas en las que los humos de la combustión circulan por el interior de los tubos y el agua por el exterior). Todos estos factores pueden influir fuertemente en las emisiones, así como en su control, dando lugar a las cenizas que se adhieren a las paredes y fondo de las calderas provocando un deterioro o corrosión en las mismas [9].

- Sistema de transferencia de calor: es el encargado de transferir la energía contenida en los gases de combustión al agua.
- Quemador: es el dispositivo encargado de comenzar, mantener y terminar la reacción de combustión de una manera segura y controlada regulando el flujo de los reactivos hacia la cámara de combustión.
- Cámara de agua: es el depósito en donde se contiene el agua que será evaporada.
- Cámara de vapor: es el depósito en donde se almacena el vapor para su distribución.
- Chimenea: es el ducto a través del cual los gases de combustión son liberados a la atmosfera después de haber cedido el calor aprovechable al agua.
- Sistema de monitoreo y control: es el conjunto de elementos encargados de monitorear y controlar las condiciones al interior de la caldera.
- Bomba de alimentación: el dispositivo que suministra el agua a la caldera y repone el líquido evaporado.

En la Figura 1.1 se muestra un esquema de funcionamiento de una caldera de vapor.

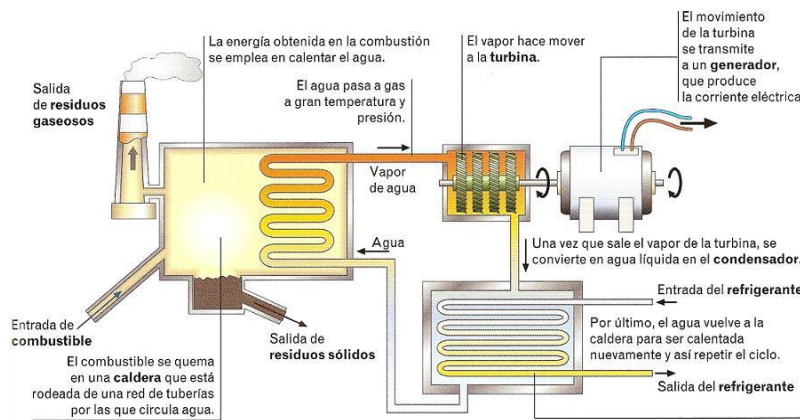


Figura 1.1. Proceso de generación de cenizas [10].

1.2. Cenizas de combustión de petróleo

Las cenizas producidas por la combustión del petróleo de manera general se pueden dividir en dos tipos, las volantes (fly ash, FA) y las de fondo que quedan en las calderas (bottom ash, BA) y se generan en gran cantidad en todo el mundo. Las actuales tecnologías de la combustión permiten quemar combustibles con un alto contenido en azufre, como el coque de petróleo y el propio petróleo [11-13].

La emanación de las cenizas, puede tener consecuencias graves para el medio ambiente, como una posible contaminación de las aguas subterráneas por la lixiviación de metales pesados y las emisiones de material particulado, lo que hace necesario tratarlas o reutilizarlas [13]. Entre las cenizas que contienen mayores contenidos de metales están las que se generan en las plantas termoeléctricas, las cuales producen energía eléctrica mediante turbinas de vapor, las que trabajan con el vapor generado por calderas que utilizan fuel oil residual como combustible. La producción eléctrica siempre tiene asociada una generación de cenizas al año por caldera, las que son removidas por precipitadores electrostáticos y almacenadas en la misma planta. Actualmente en las termoeléctricas y refinerías de Cuba se utiliza como combustible crudos venezolanos, los cuales son ricos en metales, tales como vanadio y níquel, aunque ellos cumplen las exigencias de la norma [14] sobre productos derivados del petróleo para su utilización en calderas, encontrándose en valores extremos de 2,70 – 3,00 %-p de S, 450 ppm de V, 60 ppm de Na, cenizas sulfatadas de 0,1 a 0,25 % y viscosidad de 424 cp. Todas estas características del derivado del petróleo, unido a su alta viscosidad dan lugar a una elevada producción de cenizas durante la combustión [15].

En el mundo actualmente, no solo se recupera el valor metálico de estas cenizas, también pueden hacerse inactivas mediante la fabricación de ladrillos para ser utilizados en la industria de la construcción u otros usos, alternativa que evita los problemas medioambientales generados por las cenizas de fondo, pero se pierde la posibilidad de recuperar el vanadio contenido en ellas, el cual es considerado una materia prima estratégica en el mercado mundial.

Prácticamente no se encuentran reportes de aplicación de las cenizas de fondo (bottom ash), aunque constituyen un residual que se produce continuamente en las plantas de generación de energía. La generación de energía en Cuba se realiza por diferentes vías, pero sin lugar a dudas, la generación a partir del empleo del petróleo y sus derivados como combustible sigue resultando la vía principal para esta actividad, por tanto, la recuperación de los metales y principalmente de V y Ni contenidos en los residuos de su combustión brindaría utilidad a un desecho industrial con posible rentabilidad y disminuiría la contaminación que podría originar su acumulación [15].

1.3. Composición y niveles de contaminación

La contaminación ambiental por la liberación de humos, gases, efluentes y desechos sólidos de las industrias es uno de los principales problemas de preocupación mundial. La combustión de fuel oil y carbón para la generación de electricidad en centrales térmicas y para procesos de refinería, produce una mezcla compleja de contaminantes en la atmósfera, incluso cuando se emplean dispositivos de control de la contaminación, que incluye: SO₂, NO₂, CO, gases ácidos, compuestos orgánicos y desechos sólidos como cenizas volátiles y cenizas de fondo. La cantidad relativa de cada residuo depende de las configuraciones industriales y de control de la emisión [16].

La ceniza de fondo es un material que se desecha continuamente en las centrales térmicas. Está constituido por partículas de ceniza aglomeradas que son demasiado grandes para ser transportadas por los gases de combustión y caen a través de rejillas abiertas a una tolva de cenizas en la parte inferior del horno. Debido al diminuto tamaño de las partículas y a la presencia de elementos potencialmente tóxicos como arsénico, cromo, plomo, vanadio y zinc, esta ceniza ha sido considerada peligrosa para los organismos vivos [16].

No se encuentran muchos reportes relacionados con los niveles de metales pesados contenidos en las cenizas residuales de estas industrias. Una refinería de petróleo que produce 65 000 barriles por día y una planta de energía de 370 MWh se establecieron en la zona litoral de la Bahía de Cienfuegos. Estudios realizados en sedimentos de la bahía indican alta contaminación en la zona costera donde se ubican estas industrias [17, 18].

1.4. Estrategia química de procesamiento de cenizas de combustión del petróleo

Una de las vías de dar solución a los problemas medioambientales que generan los residuales industriales es la inertización, técnica a través de la cual puede transformarse un residuo peligroso en un residuo inerte, de modo que no experimente transformaciones físicas o químicas. Es un tratamiento utilizado ampliamente en la gestión de residuos peligrosos que engloba dos procesos: la estabilización del residuo, proceso que utiliza una serie de reactivos para reducir la naturaleza peligrosa del residuo, minimizando la velocidad de migración de los contaminantes al medio ambiente y reduciendo la toxicidad de sus componentes; y la solidificación del residuo, que se describe como el proceso de adición de reactivos con el fin de solidificar el residuo, aumentando su resistencia y disminuyendo la compresibilidad y la permeabilidad del mismo [19]. Esta vía no es la más factible económicamente, pues las cenizas de combustión tienen un alto contenido de

metales de importante valor en la industria metalúrgica, entre ellos vanadio, los cuales podrían ser aprovechados si se usan métodos que permitan su recuperación.

1.4.1 Lixiviación

La lixiviación es una operación unitaria que consiste en el retiro de una fracción soluble en forma de solución a partir de una fase sólida permeable e insoluble con que se asocia. La separación implica, por lo común, la disolución selectiva, con difusión o sin ella. El constituyente soluble puede ser sólido o líquido y estar incorporado, combinado químicamente o adsorbido, o bien, mantenido mecánicamente en la estructura porosa del material insoluble. El sólido insoluble puede ser masivo y poroso; con mayor frecuencia es de partículas y estas últimas pueden ser de poros abiertos, de celdas, con paredes celulares selectivamente permeables o con superficies activadas [20].

1.4.2. Mecanismo de la lixiviación

Los lixiviantes varían en términos de pH, potencial redox o agentes quelantes, que pueden ayudar a aumentar la velocidad, o la selectividad de la disolución del metal deseado. En un caso hipotético, solo el metal que se busca se encontrará en solución cuando entre en contacto con el lixivante, y luego puede ser precipitado después de esta etapa [21].

- Lixiviación en Vat: también conocida como lixiviación de “tanque agitado”, el lixivante entra en contacto con el material metálico en cubas o tanques grandes, que se pueden agitar, mejorando la cinética de la reacción. El sólido que contiene metal, como concentrado, mineral, residuo o escoria, a menudo sufre una reducción de tamaño mediante trituración y molienda antes de la lixiviación.
- Lixiviación en pila: el mineral se tritura, se aglomera y se carga en una pila, en una estructura de contención recubierta con una capa impermeable. Entonces se riega el

lixivante en la parte superior de la pila, se difunde a través de la pila, y finalmente se recoge y bombea para su procesamiento posterior.

En el trabajo se propone realizar la lixiviación en tanque agitado, con régimen turbulento, con control de temperatura y la presencia de baffles o deflectores encargados de aumentar la interacción entre la solución lixivante y la ceniza residual. La selección de estas condiciones de trabajo está basada fundamentalmente en resultados de trabajos previos [22], donde se plantea que las condiciones de lixiviación bajo régimen turbulento permiten una mayor recuperación de elementos metálicos, ya que favorece que el volumen de fluido agitado llegue hasta las partes más lejanas del reactor, efecto que se ve acentuado por la presencia de baffles [23].

1.4.3. Proceso y condiciones de operación para la lixiviación

Existen distintas variables que pueden influir durante el proceso de lixiviación, entre las más destacadas se encuentran: tamaño de partícula, tiempo de contacto (partícula/lixivante), concentración del lixivante, relación sólido/líquido, velocidad de agitación, temperatura, entre otras [24].

Selección del disolvente: el disolvente seleccionado debe ofrecer el mejor balance de las características deseables: alto límite de saturación y selectividad respecto al soluto por extraer, capacidad para producir el material extraído con una calidad no alterada por el disolvente, estabilidad química en las condiciones de proceso, baja viscosidad, baja presión de vapor, baja toxicidad e inflamabilidad, baja densidad, baja tensión superficial, facilidad y economía de recuperación de la corriente de extracto y costo [20].

Ciclo del lixiviado y método de contacto: la selección entre una operación intermitente y continua dependen básicamente del tamaño y naturaleza del proceso del cual forma parte

la extracción. La elección de un percolador o una técnica de dispersión de sólidos dependen principalmente de la docilidad de la extracción para realizar una percolación eficaz y suficientemente rápida [20].

1.6. Técnicas de caracterización

1.6.1. Espectroscopia de absorción atómica (EAA)

El método está basado en la atomización del analito en matriz líquida y utiliza comúnmente un nebulizador prequemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga, en caso de que la transmisión de energía inicial al analito sea por el método "de llama". La niebla atómica queda desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida ya sea por la llama susodicha, o por una lámpara de cátodo hueco construida con el mismo analito a determinar o una Lámpara de Descarga de Electrones (EDL) [25].

Cuando se introduce un compuesto en la llama ocurren una serie de procesos que van desde la evaporación del solvente, la evaporación de las partículas de sal, la disociación de las moléculas de la sal vaporizada y la consiguiente formación de átomos neutros del elemento en cuestión. Estos átomos así producidos pueden absorber energía radiante de una longitud de onda determinada y ser así excitados a un nivel energético superior [25].

1.6.2. Colorimetría

La colorimetría es una técnica que se basa en la medida de la absorción de radiación en la zona visible del espectro por sustancias coloreadas. En principio todos los sistemas que cuantifican el color a partir de tres variables poseen aspectos colorimétricos: luminancia, longitud y pureza [26]. Un color queda definido por tres parámetros:

- Luminancia: medición luminosa de la intensidad de la radiación: subjetivamente se habla de luminosidad y se dice que un color tiene mucho brillo (claro) o poco brillo (oscuro). Se le puede simbolizar con L y su unidad de medida es (Cd/m²).
- Longitud de onda predominante es: la longitud de la radiación monocromática correspondiente. Se le puede simbolizar con λ y su unidad es (nm) o (mm) o también el Angstrom.
- Pureza: magnitud de la dilución de un color en blanco. Se representa por un índice variable entre 0 y 1. Subjetivamente se habla de saturación. Se lo puede simbolizar con P. La fracción de luz incidente absorbida por una solución a una longitud de onda está relacionada con el paso óptico y con la concentración de la especie absorbente. Estas dos relaciones están combinadas en la ley de Lambert-Beer, la cual expresa la relación entre absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y concentración de un cromóforo en solución:

$$A = \log I/I_0 = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{Ec. 1})$$

La ley de Lambert-Beer se cumple para soluciones diluidas; para valores de concentración altos, ϵ varía con la concentración, debido a fenómenos de dispersión de la luz, agregación de moléculas, cambios del medio, etc. La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración, a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas; también depende de la distancia que recorre la luz por la solución (a igual concentración, cuanto mayor distancia recorre la luz por la muestra más moléculas se encontrará) y por último, depende de ϵ , una constante de proporcionalidad (denominada coeficiente de extinción) que es específica de cada cromóforo [26].

Las determinaciones cuantitativas mediante la absorción de la radiación Ultravioleta-Visible se basan en general, en la comparación de la absorción de radiación de determinada longitud de onda de una solución de la especie absorbente que se analiza, con la de una serie de soluciones patrones de esa misma especie bajo idénticas condiciones [27].

Capítulo 2:

Materiales y métodos

Capítulo 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Muestra de estudio. Cenizas de combustión del petróleo

La muestra de análisis fue la ceniza de la combustión del petróleo, procedente de la termoeléctrica de Carlos M. de Céspedes. La composición química de estas cenizas, determinada en el Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC) mediante fluorescencia de Rayos X, se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición química determinada por FRX en el CEAC (%-m)

Al	Na	Mg	K	Ca	Fe	Si	P	Cr
2,500	1,635	1,405	0,130	1,950	6,690	18,700	0,034	0,193
Mn	Ni	Cu	Zn	As	S	Sr	Pb	V
0,139	3,928	0,038	0,067	0,0003	2,407	0,056	0,008	34,142

Estas cenizas fueron trituradas en un molino de bola hasta un tamaño de partícula $<0,16$ mm. Una muestra de estas cenizas fue tamizada por un tamiz de 0,053 mm, siendo caracterizadas químicamente ambas fracciones.

La determinación del contenido de vanadio en las fracciones obtenidas se realizó mediante espectroscopia ultravioleta visible y la determinación de Mn, Cu, Co, Fe, Ni, Cr, Zn y Cd se realizó mediante absorción atómica.

2.2 Procedimiento de trabajo

Las cenizas de combustión del petróleo son un residual sólido que se genera continuamente en las centrales termoeléctricas durante las operaciones de limpieza, de las cuales las de mayor concentración de vanadio son exportadas. Por tanto, no se tienen antecedentes de su procesamiento en el país, por lo que el trabajo que se desarrolla constituye un estudio preliminar de procesamiento, el cual permitirá trazar las líneas de investigación para lograr resultados más favorables.

El procedimiento de trabajo que se desarrolla inicia con una etapa de preparación de la muestra, luego se realiza la lixiviación ácida y le sigue la filtración, de la cual se genera un residuo sólido y una fase líquida. El residuo sólido es procesado mediante aluminotermia. En el caso de la fase líquida se somete a una etapa de precipitación con carbonato de sodio formándose un precipitado, el cual es filtrado, secado y calcinado a 450 °C, obteniéndose un concentrado de óxidos metálicos (producto recuperado). El líquido generado en la segunda filtración no forma parte del presente estudio, el cual será estudiado posteriormente en función de buscar posibles aplicaciones. En la Figura 2.1 se muestra el esquema seguido para el procesamiento de las cenizas de combustión del petróleo.

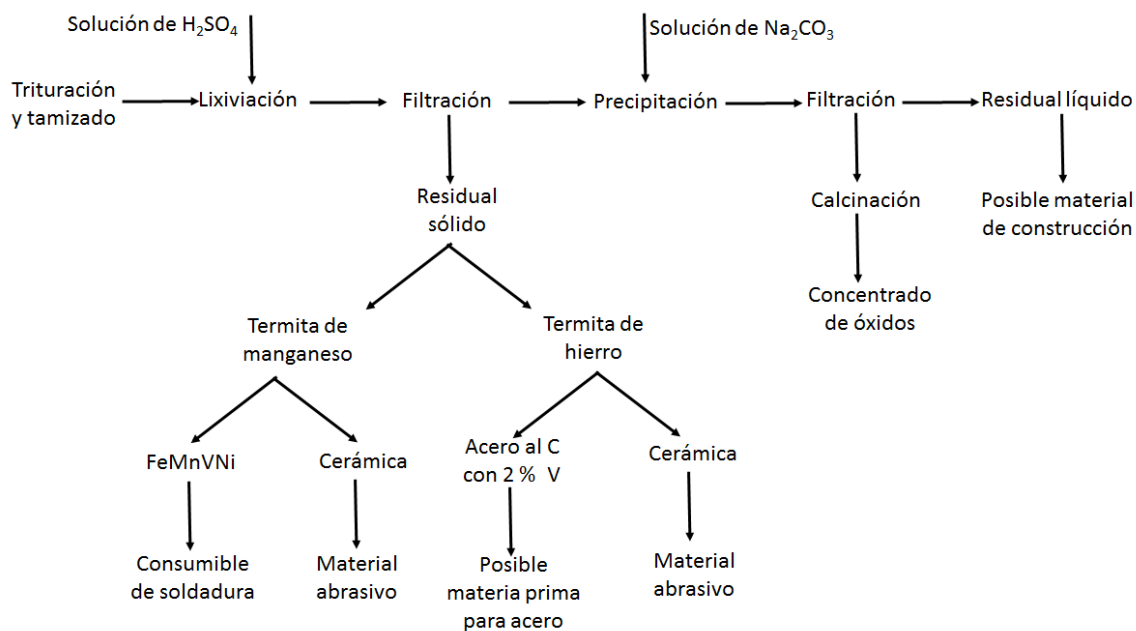


Figura 2.1 Esquema de procesamiento de las cenizas de combustión del petróleo.

2.2.1 Determinación de humedad

Se determinó la humedad de las cenizas, para lo cual se tararon tres crisoles y se pesaron en balanza analítica alrededor de 20 g de las cenizas, las cuales se secaron en estufa a 120 °C hasta peso constante.

2.2.2 Proceso de lixiviación ácida

La lixiviación se realizó con H₂SO₄ de calidad técnica, al 29 %, producido en la Planta Rayonitro de Matanzas, a partir del cual se preparó una solución de concentración 14,5 %. Se planificaron cuatro experimentos, en los cuales se varió la concentración del ácido sulfúrico (29 % y 14,5 %); y el tiempo de contacto (una hora y dos horas). Durante la experimentación se mantuvieron como parámetros constantes la relación sólido – líquido (1:5), la temperatura de trabajo en 50 °C y el régimen de agitación turbulento, manteniéndose la velocidad de agitación en 450 rpm [22].

La selección del ácido sulfúrico producido en Matanzas parte del criterio de usar productos de procedencia nacional, por tanto, se decidió usar como valor alto de concentración 29 %, concentración a la que se comercializa este ácido en el país. El valor menor corresponde al punto medio de la concentración de este ácido. En cuanto a los tiempos de tratamiento, la selección de una hora responde al trabajo previo de procesamiento de catalizadores agotados [22] y el valor de dos horas a los resultados obtenidos por De la Torre [28], quien obtuvo que la mayor recuperación se logra en las primeras dos horas. En la Tabla 2.1 se resumen los experimentos realizados con las cenizas de combustión trituradas por debajo de 0,16 mm.

Tabla 2.2 Experimentos realizados con las cenizas trituradas <0,16 mm.

Experimento	Concentración Ácido (%)	Tiempo (hora)
1	29	1
2	29	2
3	14,5	1
4	14,5	2

Para la lixiviación se pesaron, en balanza analítica, alrededor de 20 g de ceniza y se pusieron en contacto con 100 mL del H₂SO₄ en baño María a 50 °C durante el tiempo planificado. En la Figura 2.2 A) se muestra el equipamiento utilizado en la lixiviación. Luego de transcurrido el tiempo para cada lixiviación, se filtra al vacío obteniéndose una fase líquida y un residual sólido, el cual es secado a 120 °C durante tres horas. El residual sólido obtenido en esta etapa es procesado mediante aluminotermia.

2.2.3 Proceso de precipitación

Para la precipitación se preparó una disolución de carbonato de sodio (Na₂CO₃) de concentración 2 mol/L para la cual se pesaron 212 g de reactivo de calidad técnica, el cual se disolvió en un litro agua destilada. El carbonato usado proviene de la Fábrica de Vidrio La Lisa en Ciudad Habana.

Se toma una alícuota de 50 mL de la fase líquida obtenida de la lixiviación y se le adiciona una disolución de Na₂CO₃ de concentración 2 mol/L hasta pH = 9, el cual fue medido con un pH-metro y con agitación constante con un agitador magnético. Una vez finalizada la precipitación la mezcla se filtra al vacío y se separa el producto sólido, el cual es secado a 120 °C durante tres horas y luego colocado en la mufla a 450 °C durante dos horas. En la Figura 2.2 B) se muestra una imagen del equipamiento utilizado en la precipitación.

La selección del Na_2CO_3 como agente precipitante responde a estudios previos [22], seleccionándose como punto de partida para la precipitación el $\text{pH} = 9$, estableciéndose un compromiso de recuperación entre el vanadio y el níquel. En los estudios de procesamiento de catalizadores agotados, la precipitación se realiza a $\text{pH} = 7$, pero la formación de óxidos hidratados para el níquel comienza a $\text{pH} = 9$. Por tanto, bajo estas condiciones podrá recuperarse parte del vanadio y parte del níquel contenido.



Figura 2.2. A) Equipamiento utilizado para la lixiviación, B) Equipamiento utilizado para la precipitación.

A partir de los resultados que se obtienen de la etapa de lixiviación y precipitación se selecciona el punto de mejores resultados para su escalado (30 veces) realizándose el mismo procedimiento descrito anteriormente, esta operación permitirá procesar el residual sólido generado de la lixiviación en la formulación de termitas. En la evaluación realizada a mayor escala se mantienen las mismas proporciones y condiciones de trabajo usadas en los experimentos iniciales.

2.2.4 Preparación de las termitas

Los residuales sólidos generados de la etapa de lixiviación fueron evaluados en la conformación de las termitas con el objetivo de recuperar los elementos metálicos que quedaron después del procesamiento.

- Termita de manganeso: Se preparó una mezcla formada por 500 g de pirolusita, 90 g de residual sólido generado de la lixiviación de las cenizas de combustión y 158 g de virutas de aluminio. La mezcla es calentada en estufa y procesada en un reactor de grafito, donde la reacción química es iniciada mediante arco eléctrico.

- Termita de hierro: Se preparó una mezcla formada por: 691 g de cascarilla de laminación, 69 g de residual sólido generado de la lixiviación de las cenizas de combustión y 240 g de virutas de aluminio. El procesamiento se desarrolla de la misma manera a la anterior.

2.2.4.1 Materias primas complementarias

Para el procesamiento del residual sólido generado de la lixiviación fue necesario utilizar materias primas complementarias, las cuales se utilizaron para la conformación de las termitas, donde el residual sólido fue utilizado como material inerte, con el objetivo de consumir el exceso de energía generado de la reacción aluminotérmica. No es posible determinar la cantidad de aluminio que requiere este residual para su reducción aluminotérmica ya que no se tiene la composición física del mismo.

- Cascarilla de laminación (residual industrial de la laminación de acero): es un subproducto siderúrgico procedente del proceso de laminación en caliente del acero que está constituido, fundamentalmente, por los tres óxidos de hierro, hierro metálico y con contenidos variables de grasas y aceites [13].

Este residual está constituida por un 68,8 % de hierro, también contiene, 0,54 % de cobre, 0,47 % de manganeso, 0,01 % de zinc y ($< 0,005$ %) de plomo, así como 0,19 % de C y un 0,026 % de azufre. En las cascarillas existen un 2 %, aproximadamente, de aceites y grasas procedentes de la lubricación de la laminación [29]. Este residual, en Cuba, se genera en las Empresas Antillana de Acero de Ciudad Habana y ACINOX Tunas, de la provincia Las Tunas, usándose en el presente trabajo cascarillas procedentes de ACINOX Tunas. La composición química de la cascarilla de laminación se muestra en el Anexo 1.

- Pirolusita (mineral de Mn): La pirolusita es un mineral del grupo de los óxidos, que puede presentar una gran cantidad de hábitos cristalinos, aunque en general se presenta en forma de agregados cristalinos fibrosos. Químicamente es óxido de manganeso. Su tenacidad es frágil [30, 31]. En Cuba se encuentran depósitos de manganeso, de los cuales la mayoría está en forma de bolsones, en este caso se usó pirolusita del Yacimiento Margarito de Cambute de Santiago de Cuba. La composición química de la pirolusita utilizada se muestra en el Anexo 1.

- Virutas de aluminio (residual industrial): residual que se genera durante las operaciones de corte y maquinado del aluminio y sus aleaciones, el cual es recolectado por la Empresa de Recuperación de Materias Primas, entidad encargada de su posterior comercialización [13]. Las virutas usadas proceden de la Empresa Antenas de Villa Clara. La composición química de las virutas de aluminio se muestra en el Anexo 1.

2.3 Equipamiento

Como equipos se usaron: balanza analítica marca Denver, modelo SI-234 con un máximo de pesada de 230 g y una precisión de 0,1 mg; estufa Boxun para el secado de las muestras; mufla marca Nabertherm, recubierta de ladrillo refractario capaz de alcanzar 1 400 °C,

para la calcinación de las muestras. Para la lixiviación se utilizaron agitadores mecánicos Janke&Kunkel, cuya velocidad de agitación fue controlada con un tacómetro Shimpo EE-2 y un baño de María marca Prazitherm. Para la precipitación se utilizó un pH-metro PHSJ-3F y papel de pH, y un agitador magnético JB-10. El sólido precipitado fue separado mediante filtración al vacío producido por una bomba de vacío.

Se utilizó un espectrofotómetro Ultravioleta Visible marca Génesis 6 y la aplicación Vision lite versión 2.1 para determinar la concentración de vanadio en las muestras a partir del método de Bareswill con peróxido de hidrógeno [32]. La determinación de los elementos Mn, Cu, Co, Fe, Ni, Cr, Zn y Cd se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica utilizándose un equipo marca Pye Unicam y una llama de aire/acetileno.

2.4 Técnicas de caracterización

La caracterización química de las dos fracciones obtenidas de la ceniza, el residual sólido generado de la lixiviación, el producto sólido recuperado luego de la etapa de precipitación y la termita de FeMnVNi obtenida, fue realizada en el Laboratorio de Espectroscopia del Centro de Investigaciones de Agropecuaria, utilizando los procedimientos de trabajo que habitualmente se utilizan en ese centro.

Las determinaciones de Mn, Cu, Co, Fe, Ni, Cr, Zn y Cd fueron realizadas mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA), utilizándose una llama de aire/acetileno. Para la preparación de las muestras para analizarlas mediante EAA se pesó en balanza analítica alrededor de 1,000 g de cada muestra, las cuales se someten a una digestión con 40 mL de agua regia en una plancha de calentamiento, bajo una campana, para evaporar agua sin llegar a sequedad. Luego se transfieren a un matraz de 100 mL enrazando con agua

destilada. En el Anexo 2 se presenta una tabla resumen de las condiciones de trabajo requeridas para cada elemento.

Para la preparación de las muestras fue necesario preparar agua regia, la cual consiste en una mezcla de ácido nítrico (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl) de calidad PPA, en una relación de 1:3, para la cual se tomaron 125 mL HNO_3 y 375 mL HCl .

Para determinar el contenido de vanadio en las muestras analizadas se toma una alícuota de 2 mL de muestra, a la cual se le adiciona 0,5 mL de HNO_3 concentrado y se calienta ligeramente en una plancha hasta la aparición de vapores, luego se trasvasa a un matraz de 50 mL, se le adiciona 10 gotas de H_2O_2 al 5 % y se enraza con ácido sulfúrico 1 mol/L. Finalmente se mide la absorbancia de la disolución, mediante espectroscopia ultravioleta visible, a una longitud de onda de 455 nm. Las determinaciones de vanadio se realizan a partir de una curva de calibración preparada con una disolución patrón de 2 000 mg/L de vanadio, en condiciones similares a las de las muestras analizadas, la cual se muestra en el Anexo 3. Esta técnica se basa en la formación de un complejo rojo cereza entre el H_2O_2 y el vanadio [32, 33].

Para la determinación de vanadio fue necesario preparar una disolución patrón de V_2O_5 de 2 000 mg/L de V, para lo cual se pesó 1,7851 g de V_2O_5 puro para análisis (PPA) y se disolvió en 20 mL de H_2SO_4 concentrado PPA ($\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$). Se adicionó lentamente, la mezcla, a 300 mL de agua destilada y se enrazó en un matraz de 500 mL [34]. Esta disolución fue utilizada para confeccionar la curva de calibración para la cuantificación del vanadio.

Capítulo 3: Presentación y análisis de los resultados

Capítulo 3. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

3.1 Determinación de humedad

Para la determinación de humedad se desarrolló el procedimiento descrito en el epígrafe 2.2.1, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Resultados de la determinación de humedad en las cenizas de petróleo

No. Muestra	% Humedad
1	14,62
2	14,58
3	14,62
Promedio	14,6
Desviación estándar	0,023

La eliminación previa de la humedad en las cenizas de petróleo no constituye un factor esencial a tomar en consideración ya que se trata de un proceso por vía húmeda, sin embargo, la realización de esta operación facilita los procedimientos de preparación de las cenizas, previos a su procesamiento (trituración y tamizado), por tanto, su realización debe ser valorada sólo con fines prácticos.

A las cenizas preparadas se le determinó la humedad (por triplicado) a partir de la pérdida de masa a 120 °C, obteniéndose que ellas contienen 14,6 %.

3.2 Análisis de las fracciones de cenizas

Una muestra procedente del tamizado inicial (<0,16 mm) y otra de la fracción (<0,053 mm) fueron analizadas mediante espectrometría de absorción atómica. Las determinaciones de vanadio fueron realizadas mediante espectrometría ultravioleta visible. Los resultados de las determinaciones se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados de la caracterización de las fracciones de cenizas de la termoeléctrica Carlos Manuel de Céspedes (%-m)

Fracción	Fe	Zn	Cu	Mn	Co	Ni	Cd	Cr	V
<0,16 mm	7,661	0,025	0,017	0,281	0,020	4,355	0,001	0,004	21,71
<0,053 mm	8,676	0,029	0,021	0,305	0,020	5,267	0,001	0,005	20,31

En la Tabla 3.2 se observa que en la fracción <0,053 mm la concentración de elementos metálicos fundamentales aumenta con relación a la fracción más gruesa, exceptuando el vanadio. Este comportamiento puede estar relacionado con la posible concentración del vanadio en las fracciones más duras del residual. Estos valores no difieren grandemente con los valores de la Tabla 2.1, realizada por el CEAC mediante FRX, sólo para el vanadio donde su contenido es apreciablemente inferior. Independientemente de los resultados de los análisis químicos se puede afirmar que las cenizas de la combustión del petróleo evaluadas constituyen una fuente potencial para la obtención de concentrados de vanadio y níquel.

3.3 Procesamiento químico de las cenizas de combustión del petróleo

Para evaluar un posible tratamiento de las cenizas de la combustión se desarrolló un procesamiento que consiste en lixiviación ácida, posterior precipitación y calcinación, lo que permitiría la recuperación de los elementos metálicos contenidos en las cenizas en forma de óxidos, fundamentalmente de V, Fe, Ni, Mn, etc. Para la lixiviación se utilizó ácido sulfúrico, de calidad técnica, como agente lixivante, debido a que es un ácido de producción nacional, el cual se comercializa a concentraciones cercanas al 30 %. Para la precipitación se usó una solución de carbonato de sodio de concentración 2 mol/L.

De acuerdo con lo publicado por De la Torre [28] en el trabajo "Recuperación de níquel y vanadio de residuos de la combustión de fueloil, mediante lixiviación con ácido sulfúrico

y carbonato de sodio", en el caso de las cenizas es difícil lograr altos valores de recuperación de vanadio, por lo que el autor realiza dos lixiviaciones, quedando aun así contenidos apreciables de vanadio en el residual. Finalmente, el autor propone inertizar el residual de la segunda lixiviación en un material de construcción.

Partiendo de esta valoración, se propone realizar un tratamiento químico inicial a los residuales, de forma tal que se extraigan determinadas cantidades de elementos metálicos lixiviables en forma de sulfatos ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , $(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$, etc.). El resto de los componentes no lixiviables pasarán al residual sólido.

Además, se propone procesar el residual generado de la lixiviación mediante aluminotermia, lo cual permitiría la obtención de una aleación compuesta fundamentalmente por el Fe, Ni y V que quedaron en el residual sólido.

La combinación de un tratamiento hidrometalúrgico para las cenizas de la combustión del petróleo, combinado con un tratamiento pirometalúrgico para los residuales sólidos se fundamenta, independientemente de las ventajas y desventajas generales de cada método, en los siguientes aspectos:

- Se parte de un residual sólido altamente contaminante donde, de manera general, los gases más significativos originados en los procesos de combustión son el dióxido de azufre (SO_2), el cual depende del contenido de azufre en el combustible encontrándose alrededor del 3 %, los óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) y el dióxido de carbono (CO_2). En el caso de los contaminantes sólidos se tienen, óxidos mixtos y sales, los metales pesados: plomo (Pb), mercurio (Hg), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), zinc (Zn), además otros no metales (metaloides): arsénico (As), selenio (Se), y, en algunos tipos de fuelóleo, vanadio (V).

Si este residual fuera inicialmente procesado mediante aluminotermia generaría un gran volumen de gases contaminantes, por otro lado, los elevados contenidos de azufre en las cenizas producirían un metal con alto contenido de azufre lo cual no permitiría su uso en la fabricación de consumibles de soldadura. En tanto el tratamiento químico (lixiviación) distribuirá los elementos entre las fases líquida y sólida (residual), donde muchos de los gases y compuestos capaces de reaccionar pasarán a la fase líquida, disminuyendo su concentración en la sólida, obteniéndose de este modo un residual sólido menos contaminante.

- Una segunda lixiviación implicaría que el ácido deberá reaccionar con los elementos que se encuentran formando compuestos con mayor estabilidad por lo que será necesario evaluar otras condiciones para esta segunda lixiviación.

- El procesamiento mediante aluminotermia del residual de la lixiviación permitirá procesar un residual menos contaminante, obteniéndose dos productos sólidos, una aleación y una escoria (cerámica), donde en el metal se concentrarán aquellos elementos químicos reducibles por el aluminio, pasando a la escoria el óxido de aluminio generado producto de las reacciones redox junto con los elementos no reducibles por el aluminio.

En el trabajo se evalúa de forma preliminar esta combinación, no teniendo información acerca de la composición física del residual sólido, por tanto, para garantizar el desarrollo del proceso aluminotérmico se decide mezclar el residual con óxidos metálicos de relativamente alta pureza, con lo cual se reducirán de manera conjunta todos los óxidos presentes en la carga.

3.3.1 Lixiviación ácida

La interacción de las cenizas de combustión del petróleo, durante determinado tiempo de contacto, con una disolución de ácido sulfúrico (lixiviación) permite el desarrollo de una serie de reacciones químicas, donde un grupo de elementos metálicos deben pasar a la fase líquida y otra parte permanecerá en la sólida. La eficiencia de estas reacciones depende de múltiples factores, tales como: temperatura, concentración de la solución, velocidad de agitación, tamaño de partícula, etc. [35].

Una adecuada selección de las variables de operación permitiría obtener buenos resultados en cuanto a recuperación de elementos metálicos y costo del proceso, permitiendo seleccionar aquellas que resulten más económicamente favorable.

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados del proceso de lixiviación de las cenizas, en los que se puede observar la masa de sólido residual obtenido. La fase líquida obtenida se caracteriza por tener una coloración verde oscura, característica de la presencia de los elementos metálicos en ella.

En la Tabla 3.3 se puede apreciar que sólo con el tratamiento químico se logra reducir la masa de residual entre un 38 y 59 %, lo cual ya constituye un resultado.

Tabla 3.3. Resultados de la lixiviación de las cenizas

Experimento	Masa de ceniza (g)	Masa residual (g)	%	Pasa a solución (g)	%
1	20,0048	8,1274	40,6	11,8774	59,4
2	20,0043	7,508	37,5	12,4963	62,5
3	20,0138	11,0456	55,2	8,9682	44,8
4	20,0048	11,7509	58,7	8,2539	41,3

Los residuales sólidos generados del proceso de lixiviación ácida fueron analizados mediante espectrometría de absorción atómica, para determinar los elementos Fe, Zn, Cu,

Mn, Co, Ni, Cd, Cr, para lo cual las muestras fueron preparadas de acuerdo a la técnica descrita en el epígrafe 2.4, obteniéndose las soluciones que se muestran en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Soluciones preparadas del residuo sólido para ser analizados en EAA
 Para la cuantificación de vanadio se utilizó la espectroscopia UV-Visible, ya que se forma un complejo rojo cereza entre el H_2O_2 y el vanadio, como se observa en la Figura 3.2.



Figura 3.2. Muestra para determinar el contenido de V

Los valores de composición obtenidos para los residuales sólidos generados del procesamiento, mediante ambas técnicas, son mostrados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Resultados de la caracterización de los residuales sólidos de las cenizas

Contenido (%)	Residual sólido			
	Pto. 1	Pto. 2	Pto. 3	Pto. 4
Fe	4,550	5,089	5,512	4,333
Zn	0,014	0,013	0,014	0,012
Cu	0,008	0,008	0,008	0,007
Mn	0,057	0,044	0,057	0,043
Co	0,014	0,012	0,014	0,011
Ni	4,509	4,133	4,673	3,539
Cd	0,001	0,001	0,001	0,001
Cr	0,005	0,004	0,004	0,002
V	19,18	19,02	19,58	22,20

Como se puede observar en la Tabla 3.4 en los residuales obtenidos de la lixiviación quedan importantes contenidos de elementos metálicos de utilidad práctica, no observándose grandes diferencias entre los resultados obtenidos para los diferentes experimentos.

Se puede observar que en el residual generado en el punto 4 queda el menor contenido de los elementos Fe, Ni, Mn, Zn, Cu, Co y Cr, indicando que la recuperación fue favorable para estas condiciones. En este punto la concentración del ácido es la menor (14,5 %), por lo que se hace más económico el tratamiento.

En cuanto al vanadio, se observa que en este punto quedó el mayor contenido del elemento. Estos aspectos unidos a que el punto 4 está entre los que mayor cantidad de residual sólido genera, favorecen la selección del punto 4 para su utilización en la formulación de una termita para su procesamiento aluminotérmico, lo cual permitiría recuperar el vanadio en forma metálica.

3.2.2 Proceso de precipitación

De la fase líquida obtenida de la lixiviación se tomó una alícuota de 50 mL, la cual fue precipitada con Na_2CO_3 (2 mol/L) y se obtuvo un producto recuperado, el cual se calcinó a 450 °C durante dos horas, como se describe en el epígrafe 2.2.3. En la Figura 3.3 se muestran imágenes del producto recuperado, una vez filtrado al vacío (a) y luego de calcinado (b). En la figura se puede observar el cambio de color que experimenta el concentrado de óxidos una vez calcinado, lo cual debe estar relacionado con la descomposición del metavanadato de sodio y posterior formación del pentóxido de vanadio.



Figura 3.3. Producto recuperado, filtrado al vacío (a) y luego de calcinado (b).

En la Tabla 3.5 se muestra la cantidad de solución de Na_2CO_3 consumida y la masa de concentrado obtenido en cada punto del diseño.

Tabla 3.5 Resultados obtenidos de la precipitación

Experimento	Volumen de Na_2CO_3 (mL)	Masa de concentrado (en g)
1	155	5,9570
2	166	9,6376
3	80	6,5287
4	83	6,8394

En la Tabla 3.5 se puede apreciar que el consumo de carbonato de sodio se reduce en aproximadamente la mitad para los puntos donde la concentración del ácido es inferior. Este aspecto refuerza la selección del experimento 4 como condición más favorable para el escalado ya que el consumo de reactivos es significativamente inferior al de los puntos de mayor concentración de ácido.

Los productos recuperados en cada punto son analizados mediante espectrometría de absorción atómica y espectroscopia UV-Visible, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Análisis de productos recuperados del procesamiento químico de las cenizas mediante espectrometría de absorción atómica (%)

Contenido (%)	Producto recuperado			
	Pto. 1	Pto. 2	Pto. 3	Pto. 4
Fe	6,808	4,587	6,156	6,723
Zn	0,029	0,019	0,027	0,030
Cu	0,037	0,023	0,101	0,079
Mn	0,330	0,209	0,291	0,272
Ni	3,774	2,724	3,217	3,040
V	19,428	17,069	15,858	20,12

El análisis de los datos obtenidos de los productos recuperados mediante procesamiento químico realizado a las cenizas de la combustión del petróleo, da como resultado que en el Experimento 1 se obtienen los mayores contenidos de Fe Ni y Mn, seguido del Experimento 4 en cuanto a estos elementos. De manera general no se aprecian grandes diferencias entre los puntos, excepto para el V donde los contenidos de V varían entre 15 y 20 %, resultando el Experimento 4 el de mayor contenido.

3.2.3 Escalado

A partir de estos resultados se realizó un escalado, seleccionándose como condiciones de operación las establecidas en el Punto 4, para lo cual se tomaron 600 g de cenizas en tres litros de ácido sulfúrico al 14,5 % utilizándose un recipiente de cinco litros, al cual se le incluyeron baffles, lo cual junto al régimen de agitación turbulento garantiza mayor interacción entre el ácido y las cenizas (ver Figura 3.4).

La selección del punto 4 para evaluar el procesamiento a mayor escala se basó en criterios técnico económicos, dado esto por ser uno de los puntos donde se usa el ácido sulfúrico a la menor concentración, lo cual implica un menor consumo de la solución de carbonato de sodio. Por otro lado, es en este punto donde se obtienen las menores concentraciones

de hierro y níquel en el residual sólido y el mayor contenido de vanadio, lo cual debe permitir la obtención de una aleación enriquecida en este elemento, la cual puede tener importantes usos en la industria.



Figura 3.4. Escalado del proceso (a) lixiviación, (b) Filtración

Como resultado del ensayo realizado a mayor escala se obtuvieron 327,98 g de residual sólido, y 170,9 g de producto recuperado, los que representan el 54,7 % y 28,5 %, para un 83,1 % del total de muestra procesada. El residual generado representa el 54,66 % del total de ceniza procesada, reduciéndose con este tratamiento la masa de residual en casi la mitad (45 %). El análisis químico de los productos obtenidos en el escalado se muestra en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Análisis químico de los productos obtenidos en el escalado

Contenido (%)	Escalado	
	Producto Recuperado	Residual
Fe	5,287	3,576
Zn	0,024	0,012
Cu	0,019	0,007
Mn	0,267	0,059
Ni	3,277	2,947
Cr	0,000	0,001
V	16,95	23,22

Como se puede observar, se obtuvo un concentrado (producto recuperado) con una concentración de Ni de 3,28 %, Fe 5,29 % y de V 16,95 %, en niveles próximos a los obtenidos en los experimentos iniciales, elementos que deben estar en forma de óxidos o sales. Este concentrado puede ser comercializado directamente o evaluarlo en un consumible de soldadura, donde estos compuestos deben reducirse bajo la acción del arco eléctrico durante el proceso de soldadura.

En el residual también se aprecia que quedan cantidades apreciables de Ni (2,95 %), Fe (3,58 %) y V (23,22 %), por tanto, tal como se señaló anteriormente se decidió usar el residual en la conformación de una termita, variante que permite recuperar los elementos metálicos en forma de aleación, siendo posible el empleo del metal obtenido para otros fines, sobre todo por ser la metalurgia la esfera que mayor consumo de vanadio tiene a nivel mundial. Por otro lado, al asegurar el uso del residual de la lixiviación como materia prima para obtener aleaciones de vanadio, se reduce la necesidad de lograr alta eficiencia en la etapa de lixiviación.

Además del residual sólido en el proceso se generó un residual líquido el cual debe estar formado fundamentalmente por Na_2SO_4 , el que se estudia para su posible uso en la fabricación de materiales de construcción.

3.3 Utilización del residual generado en la conformación de termitas

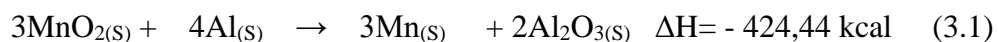
Se evaluaron dos termitas combinando el residual con otros óxidos metálicos, lo cual permite extraer mediante aluminotermia los elementos metálicos que quedaron contenidos en el residual generado de la lixiviación de la ceniza. El procesamiento aluminotérmico se basa en el desarrollo de reacciones químicas de oxidación reducción entre los óxidos metálicos y el aluminio, las cuales se caracterizan por ser de carácter

exotérmicas y autosostenidas. El criterio de autosostenibilidad se garantiza si la cantidad de calor generada es superior a las 550 cal/g de mezcla, por otro lado, si la cantidad de calor generada por unidad de masa supera las 650 cal/g se logra una adecuada separación del metal de la escoria. Como resultado final del proceso se obtiene un metal y una cerámica los cuales se separan totalmente debido a la diferencia de densidades entre ambos.

3.3.1 Termita de manganeso

Se preparó una mezcla formada por pirolusita, el residual sólido generado de la lixiviación de las cenizas de combustión y virutas de aluminio, como se describe en el epígrafe 2.2.4, donde se usa el residual sustituyendo el componente inerte usado en la formulación de la termita [36].

La ecuación 3.1, representa la reacción química entre el MnO_2 y el aluminio [36].



Como resultado se obtuvieron 151 g de metal y 775 g de escoria. La Figura 3.5 muestra una foto de la termita y los productos obtenidos.

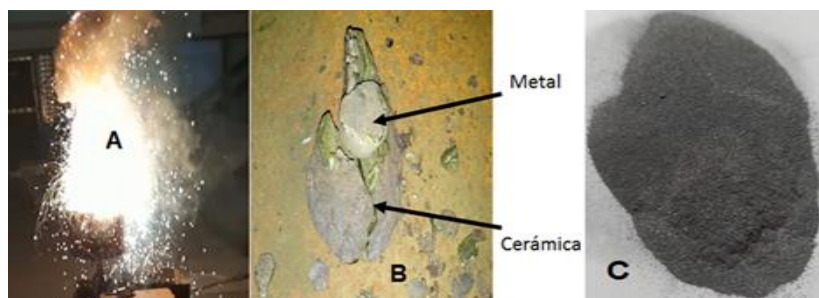


Figura 3.5. Termita de manganeso A: termita reaccionando, B: Productos obtenidos, C:

Metal obtenido pulverizado

En la Tabla 3.8 se muestra la composición química de metal obtenido, determinada mediante espectroscopia de absorción atómica y ultravioleta visible.

Tabla 3.8. Composición química del metal obtenido de la termita de manganeso (FeMnVNi)

Muestra	% Fe	% Zn	% Cu	% Mn	% Ni	% Cr	% V
Termita FeMnVNi	25,602	0,017	0,179	40,223	1,757	0,015	33,65

Como se observa se obtiene una ferroatomización (metal) con un alto contenido de Mn (40 %), V (33,6 %) y cerca de 2 % de Ni. Por otro lado, el metal obtenido es fácilmente triturable hasta polvo, lo cual facilita su pulverización para introducirlo en las formulaciones para la fabricación de consumibles especiales de soldadura, donde sería utilizado como carga de aleación (ver Figura 3.4C).

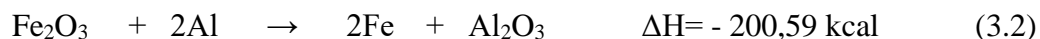
La escoria generada (cerámica de elevada dureza) es capaz de rayar el vidrio, por lo que pudiera ser usada como material abrasivo.

3.3.2 Termita de hierro

Se evaluó una segunda mezcla donde se utilizó el residual sólido generado de la lixiviación de las cenizas de combustión, cascarilla de laminación y virutas de aluminio, como se describe en el epígrafe 2.2.4.

En este caso se usó la misma formulación recomendada para la producción de polvos abrasivos en la planta piloto recientemente instalada en la Fábrica de Baldosa de Cifuentes, sólo que se sustituyó la caliza por el residual de la lixiviación de las cenizas. Esto permite recuperar en la aleación los elementos metálicos que puedan quedar en los residuales, valorizando el metal obtenido del procesamiento aluminotérmico sin afectar las características de abrasividad de la escoria (cerámica).

La ecuación 3.2 representa el proceso de reducción del óxido de hierro (III) contenido en la cascarilla de laminación [36].



El procesamiento se desarrolla de la misma manera a la anterior. La Figura 3.6 muestra una foto de la termita y los productos obtenidos. Como resultado se obtuvieron 476 g de metal y 494 g de escoria.

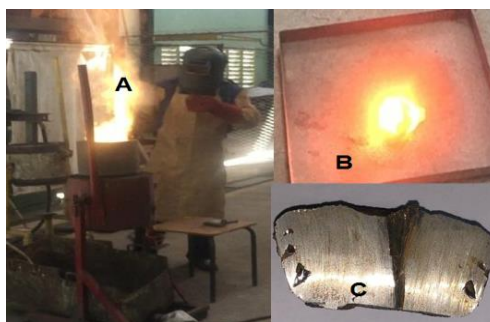


Figura 3.6. Termita de hierro A: termita reaccionando, B: Metal y cerámica recién extraído del reactor, C: Metal cortado para análisis químico y metalográfico.

El metal obtenido fue caracterizado en el laboratorio químico del Combinado Mecánico del Níquel en un espectrómetro de emisión óptica GS 1000-II-OBLF, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Composición química del metal obtenido de la termita de hierro

C	V	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	Pb
0,094	~1,995	0,735	0,737	<0,001	≈0,535	0,086	0,287	0,013	0,016	0,026

En la Tabla 3.9 se aprecia que se obtiene un acero de muy bajo contenido de carbono, pero con ~2 % de vanadio, lo cual permite valorar posibles alternativas de uso en la industria. Sólo con incrementar el contenido de carbono se puede usar la aleación como un acero de herramientas. Este aspecto valoriza notablemente la aleación que se obtiene en una termita simple y permite procesar el residual del procesamiento químico de las cenizas, aunque

debe tenerse presente que el contenido de azufre es elevado, lo cual puede ser reducido también a partir de la refusión del metal.

A la aleación obtenida también se le midió la dureza Vickers con carga de 1 Kg/f, obteniéndose los resultados de la Tabla 3.10, observándose valores de dureza en correspondencia con los bajos contenidos de carbono de la aleación, así como las bajas velocidades de enfriamiento dentro del horno.

Tabla 3.10. Dureza del metal obtenido de la termita de hierro (Hv)

No.	1	2	3	Media
Dureza	232,0	220,0	207,2	219,7

Se hace notar, que la literatura reporta aceros para fundición con ese orden de contenido de vanadio, con amplia aplicación en la fundición de piezas del sector ferroviario y de la minería. Por ello, la aleación de la Tabla 3.8 podría ser considerada un semiproducto para su empleo como materia prima para la fabricación de determinados surtidos de piezas que importan los referidos sectores. En tales aplicaciones, al ser refundida la aleación, es relativamente simple eliminar el azufre con una escoria básica. También puede ser aumentado el contenido de carbono, ampliando el diapasón de empleo, como acero de baja aleación para herramientas para trabajo de conformación en frío.

CONCLUSIONES

- La caracterización química de las cenizas de combustión del petróleo, procedentes de la termoeléctrica Carlos Manuel de Céspedes de Cienfuegos, dio como resultado que el contenido de Fe se encuentra entre 7 – 8,7 %, el Ni entre 4 – 5,3 %, y el V entre 20 – 21,7 %, lo cual permite afirmar que este residual constituye una fuente alternativa de estos valiosos elementos metálicos.
- El tratamiento químico aplicado a las cenizas de combustión del petróleo, consistente en: lixiviación con ácido sulfúrico, posterior precipitación y calcinación, permite obtener un producto recuperado, concentrado de óxidos y sales, con contenidos de Ni entre 2,7 – 3,8 % y de V entre 15,8 – 20 %, lo cual asegura importantes aplicaciones prácticas.
- Como resultado de la lixiviación de las cenizas se genera un residual sólido con contenidos de V entre 19 – 22 % y de Ni entre 3 – 4 %, el cual puede ser procesado mediante aluminotermia obteniéndose como resultado de este proceso un metal y una escoria.
- La termita de FeMnVNi, conformada con pirolusita, residual lixiviado y virutas de aluminio, permitió obtener una aleación con 40 % de Mn y 33 % de V, fácilmente triturable a polvo y factible de usar en la fabricación de consumibles de soldadura.
- La termita de hierro conformada por cascarilla de laminación, residual lixiviado y virutas de aluminio permitió obtener una aleación con 2 % de vanadio, factible de usar como materia prima de alta calidad para fabricar acero herramental. En ambos casos se obtienen escorias de elevada dureza factibles de usar para fabricar materiales abrasivos.

RECOMENDACIONES

1. Aplicar el procedimiento estudiado a cenizas procedentes de otras centrales eléctricas cubanas, de forma tal que se logren validar las condiciones más favorables para el procesamiento.
2. Evaluar diferentes formulaciones de termitas usando los residuales sólidos generados de la lixiviación, evaluándose los productos obtenidos en la formulación de otros materiales de utilidad práctica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Convenio de Basilea sobre el Control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos Peligrosos y su eliminación*, PNUMA, Editor. 1989, . PNUMA. p. 126.
2. Ambiente, M.d.C.T.y.M., *Estrategia Ambiental Nacional 2016-2020*. 2016.
3. *Ley No. 81 del Medio Ambiente*. 1997, Gaceta Oficial de la República de Cuba
4. Estado, C.d., *Constitución de la República de Cuba*. 2019: Gaceta Oficial de la República de Cuba.
5. Figueredo Reinaldo, O. and E. Carmona Tamayo *Cuba en datos: Apuntes necesarios sobre las Termoeléctricas que debes conocer*. CUBADEBATE, 2022.
6. Peligrosos, D.C.n.d.D., *Informe Técnico. Cantidades actuales de pentóxido de vanadio y su fuente de generación*. 2018, Empresa Química de Cienfuegos: Cuba.
7. Thenoux, G. and H. Carrillo, *Estudio para la utilización de cenizas provenientes de la caldera cogeneradora petropower en la estabilización de suelos*. Pontificia Universidad Católica de Chile
8. E., B.C., *Termodinamica II. Proceso de Combustión*. 2015.
9. *Diferencias entre caldera pirotubular y acuotubular*, Cerney S.A, F.d.c. industriales, Editor. 2021: Calderas de vapor.
10. Castro, R. and S. Carnero, *CENTRALES TÉRMICAS A COMBUSTIBLE LÍQUIDO (PETRÓLEO)*. . 2016: Rev. United States Documents.
11. Ahmaruzzaman, M., *A review on the utilization of fly ash*. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010. **36**(3): p. 327-363.

12. Ghermec, O., Bucse, I. G., & Ciobanu, M, *Particle Size Distribution of the Coal Bottom Ash from the Large Combustion Plant. In Advanced Engineering Forum*. 2015: Trans Tech Publications. p. 210-215.
13. Ríos Gómez, I., *Aprovechamiento de residuales industriales para la obtención de hierro y escoria*, in *Centro de Investigación de la soldadura*. 2015, Universidad Central Marta Abreu de las Villas.
14. *Norma Venezolana. Aceites lubricantes para motores diesel de mediana y baja velocidad*. 1982.
15. Anon, *Handbook of Extractive Metallurgy, Habash*. Vol. 2. 1997.
16. Alonso-Hernández, C.M., et al., *Heavy metal content of Bottom ashes from a fuel oil power plant and oil refinery in Cuba*. 2011.
17. M., A.-H.-C., et al., *Historical trends in heavy metal pollution in the sediments of Cienfuegos Bay (Cuba), defined by ^{210}Pb and ^{137}Cs geochronology*. 2011.
18. Tolosa, I., M. Mesa-Albernas, and C.M. Alonso-Hernandez, *Organochlorine contamination (PCBs, DDTs, HCB, HCHs) in sediments From Cienfuegos bay*. 2010: Rev. Marine Pollution Bulletin.
19. Perez Gonzalo, D., *Inertización de Residuos Industriales*. 2010, Universidad de Castilla - La Mancha.
20. González Rosal, M., *Análisis de mezclas lixiviantes en la separación de metales*. 2012.
21. *Lixiviación en metalurgia y en la recuperación de metales*. 2021: emew Corporation.

22. Perdomo-Gómez, L.A., *Recuperación, mediante procesamiento químico, del vanadio contenido en catalizadores agotados de la Fábrica Patricio Lumumba*, in *Licenciatura en Química*. 2020, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas: Santa Clara. p. 71.
23. McCabe, W.L., J.C. Smith, and P. Harriott, *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. Cuarta Edición ed. 1998, Madrid: McGraw-Hill.
24. Vallejo Azar, N., et al., *Estudio de metodologías de lixiviación de metales en cenizas volcánicas*. 2019: V Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie.
25. Anónimo, *Espectroscopia de absorción atómica (AA)* 2018.
26. Aparicio Canela, E.G., *Técnicas colorimétricas* 2017: Rev. Visión Criminológica-Criminalística.
27. Pina, G. and E.N. Dorojova *Temas de Análisis Instrumental I. Tomo IV.* . 1990.
28. De la Torre, E., A. Guevara, and P. Ibujés, *Recuperación de níquel y vanadio de residuos de la combustión de fueloil, mediante lixiviación con ácido sulfúrico y carbonato de sodio.*, in *Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX)*. 2009: Revista Politécnica.
29. López, F.A., et al., *Adsorción de metales pesados sobre cascarilla de laminación*. 2003: Revista de Metalurgia.
30. Perdomo González, L., et al., *Recuperación del vanadio de los residuos catalíticos de la producción de ácido sulfúrico mediante aluminotermia.* . 2016: Revista Centro Azúcar.
31. Ruiz Mena, L. and J. García Jacomino, *Estudio morfométrico del concentrado de pirolusita mediante el procesamiento de imágenes digitales*. 2012.

32. Drużyński, S., K. Mazurek, and K. Białowicz, *The use of ion exchange in the recovery of vanadium from the mass of a spent catalyst used in the oxidation of SO₂ to SO₃*. Polish Journal of Chemical Technology, 2014. **16**(2): p. 69-73.
33. Tófalo, A.M., *Vanadio en aguas subterráneas de la Provincia de Entre Ríos*, in *Facultad de Ciencias Exactas y Naturales*. 1942, Universidad de Buenos Aires.
34. Whiteside, P.J. and B.A. Milner, *Pye Unicam, Atomic Absorption Data Book*. 1984: Sixth Edition, England, Pye Unicam.
35. Richardson, J.F., J.H. Harker, and J.R. Backhurst, *Coulson and Richardson's Chemical Engineering. Particle Technology and Separation Processes*. Fifth Edition ed, ed. B.-H. Oxford. Vol. 2. 2002.
36. Perdomo-González, L., et al., *Obtención simultánea de ferromanganeso y materiales abrasivos por reducción aluminotérmica usando pirolusita sin tostación previa y residuos sólidos industriales*. Minería y Geología, 2015. **31**(2): p. 95-112.

Anexos

Anexo 1: Composición química de las materias primas usadas en la conformación de las termitas

Virutas de aluminio, m-%										
Si	Fe	Mn	Cu	Mg	Zn	Cr	Ti	Al		
0,5	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	98,5		
Cascarilla de laminación, m-%										
Fe ₂ O ₃		Fe ₃ O ₄		FeO		Fe		Impurezas		
25,74		50,06		17,01		3,45		3,74		
Pirolusita, m-%										
SiO ₂	MnO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S
5.60	76.14	0.14	1.51	1.54	1.35	0.30	0.47	0.24	0.02	0.01

Anexo 2: Condiciones de trabajo requeridas en el equipo de absorción atómica para cada elemento

Elemento	Longitud onda (nm)	Llama	Paso de banda (nm)	Corriente de lámpara (mA)
Cd	228,8 nm	aire/acetileno	0,4 – 0,5	3 – 6
Cr	357,9	aire/acetileno	0,2 – 0,5	5 – 10
Co	240,7	aire/acetileno	0,2	7 – 15
Cu	323,8	aire/acetileno	0,2 – 0,5	2 – 5
Fe	248, 3	aire/acetileno	0,2 – 0,5	7 – 15
Mn	279,5	aire/acetileno	0, 2 – 0,5	6 – 12
Ni	232,0	aire/acetileno	0,2	7 – 15
Zn	213,9	aire/acetileno	0,2 – 0,5	4 – 10

Anexo 3: Curva de calibración para la cuantificación del contenido de vanadio

