

**VANADIO A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE COMBUSTION DE
COQUE DE PETROLEO. PRECIPITACION**

Elizabetta ORLANDONI de B., Miriam HERNANDEZ R.
Escuela de Ingeniería Química
Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

RESUMEN

Se ensayan procesos para precipitar Vanadio desde soluciones obtenidas por lixiviación con H_2SO_4 de residuos de combustión de coques de petróleo.

Con $NaClO_4$ se recupera el 85% del V presente en la solución original bajo la forma de un producto formado por V_2O_4 y sulfatos de Fe, Ni y V.

Con NaOH y $NaClO_4$ se recupera el 20% del V presente en la solución original bajo la forma de $Na_3VO_4 \cdot 16H_2O$.

Con $HClO_4$ se recupera el 60% del V presente en la solución original como V_2O_5 impuro.

ABSTRACT

Vanadium from combustion residues of fuel oil coke: precipitation. Different processes to precipitate Vanadium from solutions gotten by H_2SO_4 leaching of combustion residues of Venezuelan fuel oil cooke are tried.

Using $NaClO_4$, it is recovered 85% of vanadium as V_2O_4 and Fe, Ni and V sulphates.

Using NaOH and $NaClO_4$, it is recovered 20% of vanadium as $Na_3VO_4 \cdot 16H_2O$.

Using $HClO_4$, it is recovered 60% of vanadium as impure V_2O_5 .

INTRODUCCION

Las cenizas (fly ash) obtenidas de la combustión del coque de petróleo son una de las fuentes más importantes de vanadio. El coque de petróleo es el residuo de la refinación de crudos. Cuando el crudo es rico en vanadio, estos residuos concentran el vanadio, produciéndose así cenizas ricas en este elemento: esto se cumple para los crudos venezolanos (?-10). El tratamiento de las cenizas consiste en lixiviarlas con H_2SO_4 y luego, el vanadio se separa del licor de lixiviación por oxidación del vanadio al estado pentavalente.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

Se usan las aguas madres provenientes de la lixiviación con H_2SO_4 de los residuos de la combustión de coque de petróleo proveniente de la faja bituminosa del Orinoco (11).

El licor, de color azul, contiene (en mg/cm^3 de licor de lixiviación); 1,10 de Fe, 3,1 de Ni y 5,52 de V.

Se usan tres métodos de precipitación del vanadio:

a) se añade NaClO_4 al licor de lixiviación. El vanadio se oxida y la precipitación se realiza a 90°C , aumentando el pH de 0,3 a 2 con NH_4OH . Se obtienen cristales celestes.

b) El licor de lixiviación se alcaliniza con NaOH hasta pH 11. A este pH el níquel precipita como una gelatina muy oscura. Se filtra y al filtrado se le agrega NaClO_4 . Se calienta hasta 90°C y se añade NH_4OH hasta pH 2 para precipitar el vanadio. Se obtienen cristales transparentes.

c) El licor de lixiviación se concentra por evaporación. Al concentrado se le añade HClO_4 y se calienta hasta oxidación completa. El color de la solución vira de azul a verde a amarillo. La precipitación del vanadio se realiza en caliente añadiendo NH_4OH hasta pH 2. El precipitado es un polvo marrón - rojizo y además se obtiene cristales celestes y blancos.

El vanadio se determina por colorimetría, mientras que el hierro y el níquel se determinan por espectrofotometría de absorción atómica.

RESULTADOS

La Tabla 1 presenta las condiciones y resultados de las experiencias 1 y 2 y la Tabla 2 los de las experiencias 3 a 6, donde se analiza la dependencia del rendimiento de compuestos de vanadio cristalizado con la cantidad de NaClO_4 añadido. La Tabla 3 presenta los resultados de la pérdida de peso con el incremento de la temperatura de los cristales celestes obtenidos de las experiencias anteriores. La Tabla 4 presenta las condiciones y resultados de las experiencias 7 y 8, y la Tabla 5 las de las experiencias 9 y 10.

DISCUSION

Analizando los resultados de la Tabla 1, se observa que los cristales no son vanadio puro: obviamente hay interferencia de los otros cationes presentes. El óxido de V(IV) es anfótero y con calentamiento en presencia de aire se oxida a óxido de V(V). La reducción moderada del metavanadato de amonio disuelto en H_2SO_4 diluido con SO_2 produce VOSO_4 que con el NaClO_4 sufre posterior oxidación donde V_2O_4 . El NaClO_4 también oxida los sulfatos de Fe y Ni. Comparando las solubilidades de los cristales y observando las transformaciones térmicas, se piensa que los cristales celestes son cristales complejos de sulfatos y óxidos de Fe, Ni y V.

TABLA 1.-CONDICIONES DE EXPERIMENTACION Y RESULTADOS.-EXPERIENCIAS 1 y 2.-

	EXPERIENCIA 1			EXPERIENCIA 2		
CONDICIONES DE EXPERIMENTACION						
	NaClO ₄ ·H ₂ O=38 mg; T=90°C			NaClO ₄ ·H ₂ O=38 mg; T=90°C		
	NH ₄ OH 33% 5cm ³ pH final=2			NH ₄ OH 33% 4cm ³ pH final=2		
RESULTADOS						
mg/cm ³ de licor de lixiviación						
	HI	F ₀	V	HI	F ₀	V
Filtrado	0,1250	0,1250	0,6520	0,0250	0,062	0,426
Cristales	1,2810	0,2259	4,4660	0,9843	0,1737	3,946
Peso cristales	3,012 gr/10cm ³ de licor			2,316 gr/10cm ³ licor		
RENDIMIENTO DE EXTRACCION DE CATIONES & PESO						
Filtrado	8,90	35,62	16,20	2,48	26,46	9,74
Cristales	91,10	64,38	63,80	97,52	73,54	90,26

TABLA 2.-CONDICIONES DE EXPERIMENTACION Y RESULTADOS EXPERIENCIAS 3 a 6.

EXPERIENCIA	NaOH 25%	NaClO ₄ ·H ₂ O	PESO CRISTALES	V cristales/cm ³ licor	V
Nº	cm ³	mg	mg(*)	mg	% peso(**)
3	3	30	600	5,325	96,47
4	4	20	386	2,960	53,62
5	6	10	339	3,947	71,50
6	4	8	366	3,525	63,86

(*) Peso de cristales/5 cm³ de licor de lixiviación

(**) Porcentajes calculados sobre el tamaño total de la muestra

TABLA 3.-PERDIDA DE PESO CON LA TEMPERATURA Y ANALISIS DE CRISTALES CELESTES.

PESO INICIAL	TEMP.	PESO FINAL	PERDIDA DE PESO	COLOR FINAL	% peso(*)		
					HI	F ₀	V
gr	°C	gr	%				
0,5	ambiente	-	-	celeste	0,425	0,075	1,903
1,0	200	0,917	8,3	verde	1,010	0,056	2,480
1,0	400	0,674	32,6	amarillo	2,980	0,135	3,240
1,0	600	0,443	55,7	amarillo claro	2,100	0,131	5,140
1,0	800	0,325	67,5	amarillo crema	2,780	0,163	10,000
1,0	1000	0,282	71,8	amarillo marrón	-	-	-
1,0	1150	0,119	88,1	amarillo oscuro	-	-	-
2,0	1180	0,052	97,4	amarillo negrozco	7,45	0,920	65,86

(*) Porcentajes calculados en base el peso del material disuelto.

TABLA 4.-CONDICIONES DE EXPERIMENTACION Y RESULTADOS.-EXPERIENCIAS 7 y 8

	EXPERIENCIA 7			EXPERIENCIA 8		
CONDICIONES DE EXPERIMENTACION						
	NaClO ₄ ·H ₂ O=30 mg; T=65°C NH ₄ OH 33% = 4cm ³ pH final=2 NaOH 25% = 19 cm ³			NaClO ₄ ·H ₂ O=30 mg; T=65°C NH ₄ OH 33% = 3cm ³ pH final=2 NaOH 25% = 20cm ³		
RESULTADOS						
	mg/cm ³ de licor hidrolisis					
	Ni	Fe	V	Ni	Fe	V
Filtrado	0,004	0,0032	0,0000	0,008	0,0036	0,000
Precipitado oscuro	1,844	0,3816	3,8126	2,302	1,055	3,486
Cristales	0,000	0,0000	0,8860	0,000	0,000	0,933
Peso cristales	600mg/25cm ³ de licor			610mg/25cm ³ licor		
Peso precipitado oscuro	1590mg/25cm ³ de licor			1919mg/25cm ³ de licor		
RENDIMIENTO DE EXTRACCION DE CATIONES % PESO						
Filtrado	0,22	0,83	0,00	0,35	0,34	0,00
Precipitado oscuro	99,78	99,17	90,30	99,65	99,66	78,89
Cristales	0,00	0,00	19,70	0,00	0,00	21,11

TABLA 5.-CONDICIONES DE EXPERIMENTACION Y RESULTADOS.-EXPERIENCIAS 9 y 10

	EXPERIENCIA 9			EXPERIENCIA 10		
CONDICIONES DE EXPERIMENTACION						
	NaClO ₄ ·H ₂ O=15 mg; T=98°C NH ₄ OH 33% = 30cm ³ pH final=2			NaClO ₄ ·H ₂ O=10 mg; T=98°C NH ₄ OH 33% = 30cm ³ pH final=2		
RESULTADOS						
	% PESO					
	Ni	Fe	V	Ni	Fe	V
Cristales celestes	63,48	0,00	26,82	72,12	0,00	32,87
Cristales blancos	31,31	0,00	1,23	21,40	0,00	1,42
Precipitado rojo	0,14	10,00	59,18	0,10	8,67	51,23
Filtrado	5,07	90,00	12,77	6,38	91,33	14,48
Peso cristales celestes + blancos	12,856gr/50cm ³ licor			12,045gr/50cm ³ licor		
Peso precipitado rojo	0,788gr/50cm ³ licor			0,534 gr/50cm ³ licor		

Comparando las experiencias 3 a 6 se observa que el mayor rendimiento de V cristalizado (96,4%) se logra con la mayor cantidad de NaClO_4 añadido (Tabla 3). La Tabla 3 y la Fig. 1 muestran que la pérdida de peso de los cristales (evaporación de agua y compuestos volátiles) con el incremento de temperatura se produce en forma lineal. Además, los cambios de color (azul: V^{+4} , verde: V^{+3} , amarillo: V^{+5}) junto con las solubilidades verifican los diversos estados de oxidación del vanadio.

Las experiencias 7 y 8 (Tabla 4) producen un precipitado gelatinoso oscuro y cristales transparentes en agujas. Cuando al licor de lixiviación se le añade NaOH se forma un precipitado blanco, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que por exposición al aire se oxida y se torna verde parduzco; a la vez se forma un precipitado verde oscuro, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, insoluble en exceso de reactivo, además, el precipitado por ser gelatinoso y muy denso arrastra otros cationes. Todo esto explica la presencia de Fe, Ni y V en este precipitado. Los cristales transparentes en agujas son ricos en vanadio y sólo poseen trazas de Fe y Ni probablemente debido a la solución adherida a la superficie. Comparando las solubilidades, la forma cristalina y estudiando el DTA de estas agujas, se piensa que están formadas por $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Las experiencias 9 y 10 (Tabla 5) producen un precipitado rojizo y cristales celestes y blancos que no contienen hierro. Aunque tanto el precipitado rojo como el filtrado contienen Fe, Ni y V, el primero es muy rico en V y pobre en Fe y Ni, lo que se atribuye a que estos últimos cationes son arrastrados por el precipitado rojo que es gelatinoso. Comparando las solubilidades, el color, y las transformaciones térmicas del precipitado rojo se piensa que está formado por V_2O_5 impuro.

CONCLUSIONES

El tratamiento del licor de lixiviación de los residuos de combustión de coque de petróleo con perclorato de sodio produce cristales formados por V_2O_5 y sulfatos de Fe, Ni y V.

El rendimiento de obtención de V depende de la cantidad de oxidante usado; a mayor cantidad de oxidante, mayor precipitación de V.

Los cristales hidratados sufren una pérdida de peso lineal con la temperatura. El incremento de la temperatura produce los diversos estados de oxidación del vanadio.

El tratamiento del licor de lixiviación de los residuos de combustión de coque de petróleo con hidróxido de sodio y perclorato de sodio produce cristales de $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, que contienen aproximadamente el 20% de V presente en la solución original.

El tratamiento del licor de lixiviación de los residuos de combustión de coque de petróleo con ácido perclórico produce un precipitado rojo muy rico en V_2O_5 que contiene aproximadamente el 60% de V presente en la solución original.

REFERENCIAS

- <1> KIRK OTHMER D.F. "Enciclopedia de Tecnología Química" Primera Edición en Español, Tomo 15, UTHEA (1981)
- <2> CURMAN Luis J. "Análisis Químico Cualitativo", Manuel Morán y Cía., Editorial MIR Moscú (1975)
- <3> BRAY John L. "Metalurgia Extractiva de los Metales No Ferrosos" Segunda Edición. Editorial Interciencia
- <4> COTTON A. y WILKINSON G. "Química Inorgánica Avanzada" Primera reimpresión de la Primera Edición en Español. Editorial Limusa -Wiley, S.A. México (1971)
- <5> WEIGHAN W. "New in Extraction: Vanadium from Petroleum" Chemical Engineering, March 1(1965)
- <6> VOGEL A.I. "Química Analítica Cualitativa" Editorial KAPELUSZ. Moreno 372, Buenos Aires
- <7> LIPTRUT S.F. "Química Inorgánica Moderna" Compañía Editorial Continental, S.A. México, S.E.C.S.A.
- <8> SIROI M. DJORDJEVIC C. Anal. Chim. Acta 57, 301-310 (1971)
- <9> PERRY J.H. "Manual del Ingeniero Químico" Edición en Español, Tomo II, UTHEA (1978)
- <10> ALEXEIER V.N. "Semi Microanálisis Químico Cualitativo" Editorial Mir Moscú (1975)
- <11> ALVAREZ H. "Recuperación de Vanadio a partir de Residuos de Combustión de Coque de Petróleo" Tesis, ULA (1983)
- <12> MOELLER T. "Química Orgánica" Tercera Edición, Editorial Reverté, S.A. (1961)