

## Recuperación mediante lixiviación ácida del vanadio contenido en catalizadores agotados

### Recovery by acid leaching of vanadium contained in spent catalysts

Laura Ailin Perdomo Gómez<sup>1\*</sup>, Lorenzo Perdomo González<sup>1</sup>, Rafael Quintana Puchol<sup>1</sup>, Dayana Rabassa Rabassa<sup>2</sup>, Ángel Mollineda Trujillo<sup>1</sup>, Amaury Palacio Rodríguez<sup>1</sup>, Orlando Viera Ribot<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Villa Clara, Cuba.

<sup>2</sup>Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cienfuegos, Cuba.

\*Autor para la correspondencia: [laperdomo@uclv.cu](mailto:laperdomo@uclv.cu)

---

#### Resumen

En la producción de ácido sulfúrico por el método de contacto se utilizan catalizadores con más de 4 % de pentóxido de vanadio, los cuales salen de servicio una vez agotados totalmente. En el presente trabajo se evaluó la recuperación, mediante lixiviación ácida, del vanadio contenido en catalizadores agotados de la fábrica Patricio Lumumba. Se realizó un diseño de experimentos factorial completo ( $2^3$ ) donde se analizaron como variables independientes: temperatura, relación sólido/líquido y concentración del ácido sulfúrico, y como variables dependientes: concentración de vanadio y rendimiento de la lixiviación. El procesamiento permitió obtener una fase líquida compuesta por los sulfatos de los metales lixiviados con ácido sulfúrico, las que tienen concentraciones de vanadio entre 1 448 mg/L y 3 730 mg/L. El procesamiento evaluado permite, a partir de la fase líquida obtenida, recuperar el vanadio para su aprovechamiento industrial, donde el residual sólido generado no es contaminante, lo cual es favorable para la protección del medio ambiente.

**Palabras clave:** catalizadores agotados; lixiviación ácida; ácido sulfúrico; recuperación de vanadio.

## Abstract

In the production of sulfuric acid by the contact method, catalysts with more than 4 % vanadium pentoxide are used, which go out of service once they are completely exhausted. In the present work, the recovery, by acid leaching, of the vanadium contained in exhausted catalysts from the Patricio Lumumba Factory was evaluated. A full factorial design of experiments was carried out (23) where the following were analyzed as independent variables: temperature, solid/liquid ratio and sulfuric acid concentration and as dependent variables: vanadium concentration and leaching performance. The processing allowed obtaining a liquid phase composed of the sulfates of the metals leached with sulfuric acid, which have vanadium concentrations between 1,448 mg/l and 3,730 mg/l. The evaluated processing allows, from the liquid phase obtained, recovering the vanadium for its industrial use, where the solid waste generated is not polluting, which is favorable for the protection of the environment.

**Keywords:** exhausted catalysts; acid leaching; sulfuric acid; vanadium recovery.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de producción de ácido sulfúrico por el método de contacto se utiliza un catalizador de pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) soportado sobre sílice, el cual contribuye a la transformación del dióxido de azufre ( $SO_2$ ) en trióxido de azufre ( $SO_3$ ), debido a que la reacción (1) es muy lenta, fuertemente exotérmica ( $\Delta H_R = 189,24$  kJ) y reversible (Baran 2017). La conversión del  $SO_2$  tiene lugar según las reacciones 2 y 3 (Pernett *et al.* 2016; Mohanty *et al.* 2011):



El catalizador de  $V_2O_5$ , al agotarse y salir de servicio, es obligatoriamente almacenarlo por tiempo indefinido, incrementándose los costos y la cantidad de residual almacenado (Alonso *et al.* 2008).

Las inversiones realizadas en Cuba para aumentar la producción de ácido sulfúrico en las plantas Rayonitro, de Matanzas y Comandante Pedro Soto Alba, de Moa (Anuario Estadístico 2019), traen como resultado un aumento

en la cantidad de residuales catalíticos generados, los que se unen a los existentes en el país.

Se estima que existen almacenadas unas 900 t de estos residuales procedentes de la antigua fábrica sulfometales Patricio Lumumba, de Santa Lucía, Pinar del Río y de la Comandante Pedro Soto Alba de Moa, Holguín (Confinatorio Nacional 2018).

En las instalaciones de la Central Electronuclear (CEN) de Juraguá, en Cienfuegos, fue creado el Confinatorio Nacional de Desechos Peligrosos, por la seguridad que una instalación de ese tipo ofrece, debido al rigor y profundidad de los estudios que antecedieron a su construcción (ACN 2015), en el cual se pretende confinar los catalizadores agotados dada la ausencia de un procedimiento adecuado para su procesamiento.

Los catalizadores agotados contienen entre el 3 % y 10 % de  $V_2O_5$ , resultando una fuente importante de vanadio ( $\geq 1,68$  % de V), metal estratégico del cual no se reportan yacimientos en Cuba; solo se reportan pocos depósitos en los que se encuentra concentrado, obtenido a partir de diferentes menas y residuales industriales (González 2012; Marinov y Paunova 2003).

Son numerosos los estudios relacionados con la recuperación de vanadio de catalizadores agotados mediante lixiviación, donde se evalúa la extracción utilizando diferentes agentes lixiviantes: ácidos, básicos y orgánicos (Erust *et al.* 2016).

El tratamiento mediante lixiviación ácida de los catalizadores agotados permite extraer el vanadio contenido en ellos, el cual puede ser recuperado posteriormente para su procesamiento o uso directo en la obtención de una aleación especial de vanadio o la confección de la carga aleante de un consumible de soldadura. Es por ello que el objetivo del trabajo fue evaluar el proceso de lixiviación ácida de los catalizadores agotados de la fábrica Patricio Lumumba.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Materia prima y reactivos**

Se utilizó una muestra de catalizador agotado procedente de la fábrica sulfometales Patricio Lumumba, del Grupo Empresarial Geominsal, Santa Lucía, provincia de Pinar del Río. La caracterización química del residual catalítico, así como la composición recalculada a partir de los posibles compuestos químicos que deben constituir este residual, se muestran en la Tabla 1.

La muestra de catalizador agotado fue triturada en un molino de disco, hasta un diámetro de partícula < 0,25 mm y, posteriormente, secada en una estufa a 120 °C durante tres horas, para eliminar la humedad contenida en ella; finalmente fue enfriada hasta temperatura ambiente, en una desecadora.

Tabla 1. Composición química de los catalizadores agotados procedentes de la planta de sulfometales

<b>Contenido (%-m)</b>								
<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>V</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Pb</b>	
30,03	7,17	6,35	1,92	1,09	0,78	0,62	0,16	
<b>Contenido (mg/kg)</b>								
<b>P</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>As</b>	<b>Sr</b>	
809,20	323,37	269,13	183,25	181,40	139,73	64,57	62,09	
<b>Composición química recalculada (en %-m)</b>								
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>S</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>PbO</b>	<b>Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
64,35	7,17	9,07	3,43	1,47	1,30	0,87	0,17	0,41
<b>MnO</b>	<b>NiO</b>	<b>ZnO</b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CuO</b>	<b>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub></b>	<b>SrO</b>	<b>otros</b>	<b>Total</b>
0,04	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	11,60	100,00

Como reactivo lixiviante se utilizó ácido sulfúrico de calidad técnica al 29,95 %, a partir del cual fueron preparadas las disoluciones a las concentraciones siguientes: 2,9 %; 5,7 %; 5,8 %; y 11,4 % (v/v).

Para determinar el contenido de vanadio se prepararon las siguientes disoluciones:

- disolución patrón de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 2 000 mg/L de V, utilizada para confeccionar la curva de calibración para la cuantificación del vanadio.
- disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5 %.

## 2.2. 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 la muestra.

Para la lixiviación se utilizaron agitadores mecánicos Janke y Kunkel, cuya velocidad de agitación fue controlada con un tacómetro Shimpo EE-2; un baño de María marca Prazitherm y una centrífuga Heal Force modelo Neofuge 15 para separar el líquido procedente de la lixiviación del sólido residual.

Se utilizó un espectrofotómetro ultravioleta visible marca Génesis 6 y la aplicación Visionlite versión 2.1 para determinar la concentración de vanadio en las muestras, a partir de la formación de un complejo rojo cereza entre el vanadio y el peróxido de hidrógeno (Harvey 2000; Drużyński, Mazurek y Białowicz 2014).

### 2.3. Proceso de lixiviación ácida

El procedimiento de trabajo consistió en mezclar la muestra de catalizador agotado con una disolución de ácido sulfúrico diluido (agente lixivante), con el objetivo de separar los elementos solubles (lixiviables) del resto de los compuestos que conforman el residual, los que permanecen como residuos insolubles.

El proceso se ejecutó a través de un diseño de experimentos factorial completo ( $2^3$ ), de tres factores a dos niveles, donde las variables independientes fueron:  $X_1$ : temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $X_2$ : relación sólido/líquido (S/L) y  $X_3$ : concentración de ácido sulfúrico (%). La matriz del diseño de experimento y los parámetros fundamentales para garantizar los niveles de variación en las variables independientes del diseño experimental se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Matriz del diseño de experimentos

Punto	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	+	+	+	50	1/5 (20 %)	Doble del valor estequiométrico (11,4 %)
2	+	+	-	50	1/5 (20 %)	Valor estequiométrico (5,7 %)
3	+	-	+	50	1/10 (10 %)	Doble del valor estequiométrico (5,8 %)
4	+	-	-	50	1/10 (10 %)	Valor estequiométrico (2,9 %)
5	-	+	+	25	1/5 (20 %)	Doble del valor estequiométrico (11,4 %)
6	-	+	-	25	1/5 (20 %)	Valor estequiométrico (5,7 %)
7	-	-	+	25	1/10 (10 %)	Doble del valor estequiométrico (5,8 %)
8	-	-	-	25	1/10 (10 %)	Valor estequiométrico (2,9 %)

Se mantienen como parámetros constantes: el tiempo de lixiviación (1 h); el tamaño de partícula (< 2,5 mm); y el número de Reynolds para garantizar un régimen de agitación turbulento ( $Re=10\ 000$ ) durante el procesamiento.

La muestra de catalizador agotado se mezcló con 100 mL de disolución de ácido sulfúrico diluido a la concentración correspondiente a la matriz experimental. Las temperaturas de trabajo fueron 25 °C y 50 °C. Para mantener los 50 °C dentro del beaker se utilizó un baño de María regulado a 55 °C.

La agitación del catalizador agotado con el agente lixivante se realizó usando un agitador mecánico, el que permitió trabajar bajo un régimen de agitación turbulento. El sistema de agitación utilizado quedó formado por un beaker de 250 mL y un agitador de paleta plana, con su eje desplazado del centro del recipiente. La relación entre la longitud del impulsor ( $D_p$ ) y el diámetro del beaker ( $D_r$ ) es 0,441; la que se encuentra dentro del intervalo establecido ( $0,33 < \frac{D_p}{D_r} < 0,50$ ) (Genck 2007).

Transcurrido el tiempo de lixiviación, la fase líquida fue separada del sólido residual mediante centrifugación a 314,16 rad/s (3 000 rpm). En la Figura 1 se muestra el esquema general del procesamiento a través de un diagrama de bloques, en el que fueron incluidas imágenes de las distintas etapas del proceso y de los productos presentes en cada una de ellas.



Figura 1. Esquema general del procesamiento.

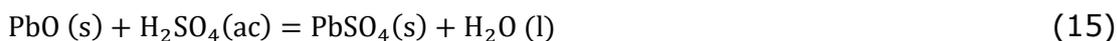
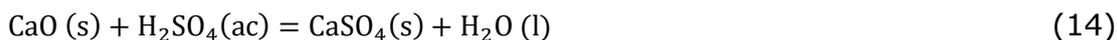
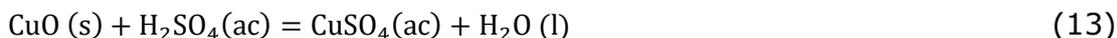
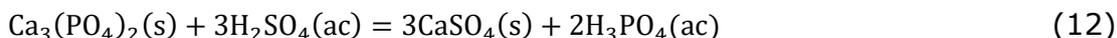
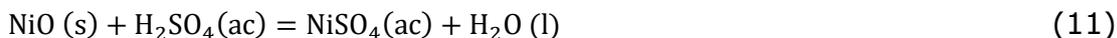
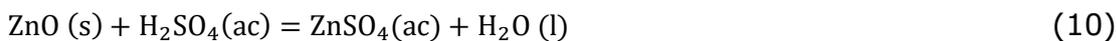
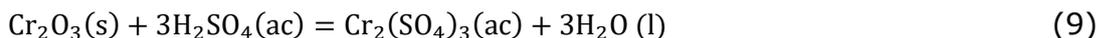
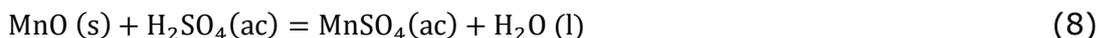
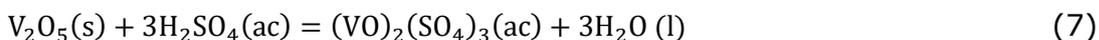
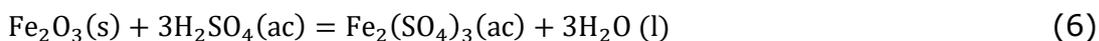
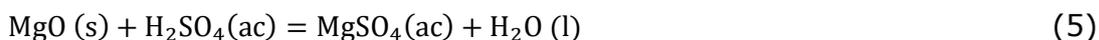
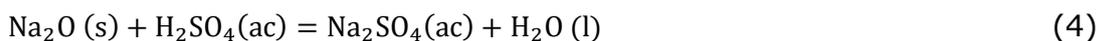
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Potencialidades del residual catalítico

De acuerdo con la composición química del residual catalítico (Tabla 2) pueden preestablecerse las reacciones químicas principales que deben ocurrir durante el procesamiento químico. Como resultado de estas reacciones, los compuestos lixiviables con el ácido sulfúrico, presentes en el catalizador, deben pasar a la solución en forma de sulfatos:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,

(VO)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub> y CuSO<sub>4</sub>, y los que no se disuelven quedarán como residuos insolubles (SiO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> y S). El CaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub> y SrSO<sub>4</sub>, cuyas Kps son 2,4·10<sup>-5</sup>; 1,6·10<sup>-8</sup> y 3,2·10<sup>-7</sup>, respectivamente (Harvey 2000), deben formar precipitados, los que pasarían a formar parte del residuo sólido insoluble.

Las principales reacciones químicas (4 a 16) que deben ocurrir durante la lixiviación del catalizador agotado son las siguientes:



A partir de la composición química del catalizador agotado (Tabla 1) y las reacciones químicas que deben ocurrir durante el procesamiento hidrometalúrgico se realizó un balance de masa, tomando como base la masa de catalizador a usar en los experimentos planificados, mediante la aplicación de la ecuación 17 (Perdomo *et al.* 2019):

$$\text{Entrada} + \text{Generación} - \text{Consumo} - \text{Salida} = 0 \quad (17)$$

El balance de masa se realizó a partir de los datos del diseño de experimento (Tabla 2), variándose la relación S/L y la concentración del ácido sulfúrico. Por tanto, se tomaron 10 g y 20 g de catalizador agotado; se fijó el volumen de disolución de ácido sulfúrico en 100 mL y se calculó la masa de ácido contenida en ese volumen, según la concentración prevista. En la Tabla 3 se

muestra el balance total para el procesamiento del catalizador mediante lixiviación con ácido sulfúrico, resumiéndose las cantidades de entrada (E) y salida (S) de cada compuesto.

A partir del balance de masa total del proceso se determinó la cantidad de líquido y de residual sólido que se generan durante la lixiviación. El proceso debe generar entre 103 g y 110 g del líquido procedente de la lixiviación, formado por más del 87 % de agua, el que debe contener  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  entre 2 % y 4,3 %,  $(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$  entre 0,7 % y 1,5 % y  $\text{MgSO}_4$  de 0,3 % a 0,7 %; sales que constituyen los componentes mayoritarios y fundamentales del producto a recuperar. El líquido también debe contener  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que representa entre un 0,3 % y 0,6 % del lixiviado. El resto de los compuestos que conforman la fase líquida constituyen menos del 0,1 % de este.

Tabla 3. Balance general de masa del procesamiento del catalizador agotado (g)

Compuesto	Puntos 4 y 8		Puntos 3 y 7		Puntos 2 y 6		Puntos 1 y 5	
	E	S	E	S	E	S	E	S
$\text{Na}_2\text{O}$	0,147	0,000	0,147	0,000	0,294	0,000	0,294	0,000
$\text{CaO}$	0,065	0,000	0,065	0,000	0,130	0,000	0,130	0,000
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,907	0,000	0,907	0,000	1,814	0,000	1,814	0,000
$\text{MgO}$	0,130	0,000	0,130	0,000	0,260	0,000	0,260	0,000
$\text{SiO}_2$	6,435	6,435	6,435	6,435	12,870	12,870	12,870	12,870
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,040	0,000	0,040	0,000	0,081	0,000	0,081	0,000
$\text{SrO}$	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,003	0,000	0,003	0,000	0,005	0,000	0,005	0,000
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,343	0,000	0,343	0,000	0,687	0,000	0,687	0,000
$\text{NiO}$	0,003	0,000	0,003	0,000	0,007	0,000	0,007	0,000
$\text{CuO}$	0,002	0,000	0,002	0,000	0,004	0,000	0,004	0,000
$\text{ZnO}$	0,002	0,000	0,002	0,000	0,005	0,000	0,005	0,000
$\text{As}_2\text{S}_5$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003
$\text{PbO}$	0,017	0,000	0,016	0,000	0,032	0,000	0,032	0,000
S	0,717	0,717	0,717	0,717	1,433	1,433	1,433	1,433
$\text{MnO}$	0,004	0,000	0,004	0,000	0,008	0,000	0,008	0,000
$\text{H}_2\text{SO}_4$	2,953	0,000	6,013	3,061	5,905	0,000	12,209	6,305
$\text{H}_2\text{O}$	98,647	99,182	97,657	98,192	97,695	98,766	94,891	95,961
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,000	0,336	0,000	0,336	0,000	0,673	0,000	0,673

MgSO <sub>4</sub>	0,000	0,390	0,000	0,390	0,000	0,780	0,000	0,780
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,000	2,268	0,000	2,268	0,000	4,536	0,000	4,536
CaSO <sub>4</sub>	0,000	0,211	0,000	0,211	0,000	0,422	0,000	0,422
(VO) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,000	0,796	0,000	0,796	0,000	1,592	0,000	1,592
MnSO <sub>4</sub>	0,000	0,009	0,000	0,009	0,000	0,018	0,000	0,018
PbSO <sub>4</sub>	0,000	0,023	0,000	0,022	0,000	0,043	0,000	0,043
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,000	0,007	0,000	0,007	0,000	0,014	0,000	0,014
ZnSO <sub>4</sub>	0,000	0,005	0,000	0,005	0,000	0,009	0,000	0,009
NiSO <sub>4</sub>	0,000	0,007	0,000	0,007	0,000	0,014	0,000	0,014
SrSO <sub>4</sub>	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,003	0,000	0,003
CuSO <sub>4</sub>	0,000	0,004	0,000	0,004	0,000	0,008	0,000	0,008
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,000	0,026	0,000	0,026	0,000	0,051	0,000	0,051
otros	1,182	1,182	1,183	1,183	2,366	2,366	2,366	2,366
Total	111,60	111,60	113,67	113,67	123,60	123,60	127,10	127,10

En el caso de los puntos 1, 3, 5 y 7, de máxima concentración de ácido, en el líquido deben quedar determinadas cantidades de ácido sulfúrico libre, las que representan el 2,9 % y 5,7 % del lixiviado de acuerdo con la relación S/L, 1/10 y 1/5, respectivamente.

En el residual sólido que se genera una vez finalizado el procesamiento químico, teóricamente, se obtendrían 7,4 g y 14,8 g de sólido, según la cantidad de catalizador inicial que se tome, 10 o 20 g, lo que representa el 74 % del mismo. Este nuevo residual debe estar formado fundamentalmente por el SiO<sub>2</sub>, el que constituye el soporte del catalizador y representa el 87 % aproximadamente del sólido generado; le sigue el S con  $\approx$  9,7 % y el CaSO<sub>4</sub> formado durante la lixiviación (ecuaciones 12 y 14), el cual debe representar el 2,9 %. El resto de los compuestos se encuentran por debajo del 1 %; el plomo debe precipitar como PbSO<sub>4</sub>, formando parte del residual sólido y representando  $\approx$  0,3 % de este residuo.

### 3.2. Lixiviación ácida

Cuando aumenta la relación S/L se hace necesario incrementar la velocidad de agitación para garantizar la turbulencia en el recipiente, lo que permitiría el mantenimiento de la movilidad constante del sólido y así la adecuada interacción entre ambas fases, por lo que la transferencia de materia tendrá lugar en todos los puntos (Granger-Brown 1988).

En el diseño experimental planteado se trabaja con las variables relación S/L y concentración de ácido, lo cual implica variaciones en la densidad y viscosidad en la mezcla, por lo que se estableció un régimen turbulento ( $Re = 10\ 000$ ) para todos los experimentos. De acuerdo con la expresión del número de Reynolds, para lograr esta condición es necesario variar la velocidad de rotación para cada punto experimental, valor que se obtiene de la ecuación 18.

$$Re = \frac{N \cdot d^2 \rho}{\mu} \quad (18)$$

Donde: N = velocidad de rotación (rps)

d = diámetro del agitador (m)

$\rho$  = densidad del fluido ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\mu$  = viscosidad ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Chambergó *et al.* 2017).

Para los cálculos fueron determinadas la densidad de la mezcla para cada punto experimental y la viscosidad para las mezclas catalizador/ácido sulfúrico a las temperaturas de trabajo (25 °C y 50 °C). La densidad del catalizador agotado triturado (< 0,25 mm) es de 2,043 g/mL.

Una vez obtenidos los valores de densidad y viscosidad se determina la velocidad de agitación requerida para garantizar un régimen turbulento. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Velocidad de agitación requerida por cada punto del diseño experimental (en rad/s)

<b>Punto</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Velocidad	42,94	39,58	39,06	36,86	76,86	69,64	69,32	66,08

La lixiviación se desarrolló según el diseño de experimentos planificado (Tabla 2). Transcurrido el tiempo de lixiviación, la fase líquida se separa del residuo sólido mediante centrifugación. Los sólidos residuales obtenidos presentan, de manera general, coloración amarilla pálida, los que son secados en estufa a 120 °C.

La fase líquida resultante de la lixiviación presenta coloración verdosa, se observan diferencias en cuanto a su intensidad (Figura 2); los puntos 1, 2, 5, 6 resultaron más oscuros, lo que se corresponde con los puntos en que la relación S/L es máxima (+), evidenciando una mayor concentración de elementos lixiviados.



Figura 2. Fase líquida procedente de la lixiviación.

De cada experimento se tomó una alícuota de 2 mL de la fase líquida y se le determinó el contenido de vanadio, mediante espectroscopia ultravioleta visible. A partir de una curva de calibración se determinó la concentración de vanadio (Tabla 5) para cada punto experimental.

En la Tabla 5 se puede observar que la concentración de vanadio osciló entre 1 448 mg/L y 3 730 mg/L, correspondiéndole la mayor concentración al experimento 1, en el cual todos los parámetros del diseño son máximos. Le sigue el punto 2, donde la concentración del ácido corresponde al valor estequiométrico (-), pero las demás variables son máximas (+), seguidos de los puntos 5 y 6. Estos cuatro experimentos tienen en común que la relación S/L es máxima (relación 1/5, 20 % de catalizador agotado), obteniéndose concentraciones entre 3 190 mg/L y 3 730 mg/L de V.

En los cuatro experimentos restantes (3, 4, 7 y 8), donde la relación S/L es mínima (relación 1/10, 10 % de catalizador agotado), el contenido de vanadio en el lixiviado varió entre 1 448 mg/L a 1 872 mg/L. Estas marcadas diferencias entre los dos grupos se deben a que para el primer grupo la disponibilidad de componentes lixiviables es el doble.

Si se comparan los puntos para los cuales solo varía la temperatura, se obtiene que los mayores contenidos de vanadio se alcanzan en aquellos experimentos donde la temperatura es máxima (50 °C), lo cual evidencia el efecto positivo de este factor.

Para la variable concentración de ácido sulfúrico, en la Tabla 5 se aprecia que al aumentar la concentración del ácido (en el intervalo estudiado), para valores fijos de las otras dos variables, se produce un aumento del contenido de vanadio, debido a que hay mayor disponibilidad de ácido para reaccionar con el residual, facilitando la difusión de los compuestos lixiviables hacia la fase líquida, aunque tiene como desventaja el incremento del consumo de reactivo lixivante.

Tabla 5. Concentración de vanadio y rendimiento en cada punto del diseño

Punto	V (mg/L)	Rendimiento lixiviación (%)
1	3729,1	96,9
2	3458,7	89,9
3	1871,9	97,3
4	1703,6	88,6
5	3356,6	83,0
6	3193,4	87,2
7	1611,7	75,3
8	1448,5	83,8

A partir de la concentración de vanadio en la fase líquida se puede determinar el rendimiento de la lixiviación con relación al valor teórico determinado, cuyos resultados se muestran en la Tabla 5. En esta se puede observar que el mayor rendimiento de vanadio, durante la lixiviación, le corresponde al experimento 3, seguido del 1, correspondiéndole al 3 los valores máximos de concentración de ácido y de temperatura, así como la mínima relación S/L. En el experimento 3 se recupera el 97,3 % del vanadio teóricamente contenido en la fase líquida, determinado a partir del balance de masa.

Para el punto 1, donde todos los factores son máximos, el rendimiento es del 96,9 %, observándose altos valores en ambos casos, aunque debe destacarse que el punto 1 tiene como ventaja que es capaz de procesar el doble de la masa de catalizador que el punto 3, para similares condiciones de operación, con lo cual se lograría un incremento considerable de la productividad.

### 3.3. Procesamiento estadístico de los resultados

Las variables dependientes del diseño experimental fueron:

- a) Concentración de vanadio en la fase líquida (Conc. V)
- b) Rendimiento de lixiviación (Rdto. lix.)

El procesamiento estadístico de los resultados obtenidos se realizó utilizando el software STATGRAPHICS Centurion XV, el que permitió obtener los diagramas de Pareto, mostrados en la Figura 3, y la ecuación de regresión del modelo, ajustado para cada variable respuesta.

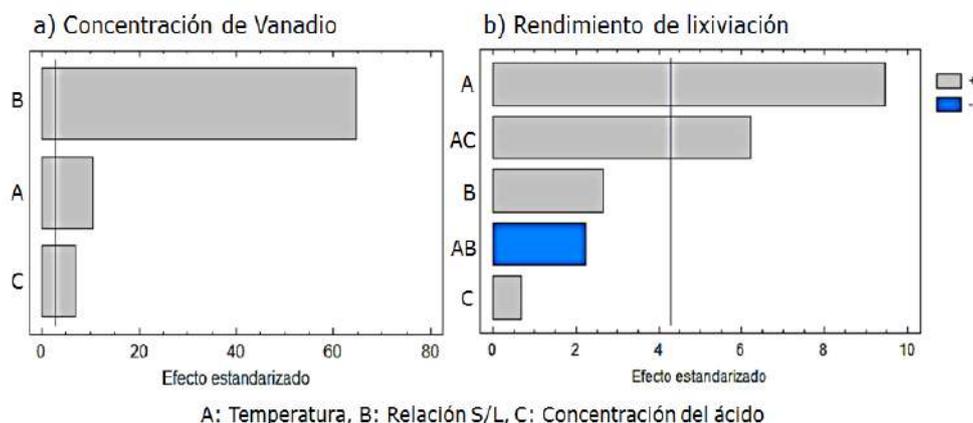


Figura 3. Diagrama de Pareto estandarizado.

### a) Concentración de vanadio en la fase líquida (Conc. V)

En el diagrama de Pareto (Figura 3 a) se observa que las tres variables independientes ejercen influencia significativa y positiva sobre la concentración de vanadio en la fase líquida procedente de la lixiviación, donde la mayor influencia la ejerce la relación S/L, lo cual está relacionado con la mayor disponibilidad del elemento metálico, facilitando su extracción.

La temperatura favorece la extracción del vanadio al disminuir la densidad y viscosidad de la mezcla, posibilitando el paso del metal a la fase líquida. La menor influencia sobre la concentración de vanadio, aunque también positiva, la ejerce la concentración del ácido sulfúrico, aspecto que se justifica a partir del establecimiento de la relación estequiométrica como punto mínimo.

La ecuación (19) muestra la ecuación de regresión obtenida para la variable concentración de vanadio, la que se caracteriza por un  $R^2_{(ajustada)} = 99,84 \%$ , para un nivel de confianza del 95,0 %.

$$\text{Conc. V} = 2546,69 + 144,14 * T + 887,76 * R(S/L) + 95,64 * CA \quad (19)$$

Donde:

T: temperatura, R(S/L): relación sólido/líquido

CA: concentración del ácido sulfúrico.

### b) Rendimiento de lixiviación (Rdto. lix.)

En la Figura 3 b se muestra el diagrama de Pareto con la influencia de las variables independientes sobre el rendimiento de la lixiviación, donde se puede apreciar que para este caso solo resultaron significativas la temperatura y su interacción con la variable concentración del ácido sulfúrico, ambas positivas.

La mayor influencia la ejerció la temperatura, lo que puede estar relacionado con el efecto positivo de la temperatura sobre la velocidad de reacción, unido a la disminución de la viscosidad y densidad, aspecto que se ve fortalecido por la interacción de la temperatura con la concentración del ácido, obteniéndose los mayores rendimientos en los experimentos donde estas dos variables están en los niveles altos (experimentos 1 y 3).

El modelo que representa el comportamiento de la variable rendimiento de la lixiviación se muestra en la ecuación (20), la que tiene un  $R^2_{(ajustada)} = 95,10 \%$ .

$$\text{Rdto. lix.} = 87,74 + 5,42 * T + 1,51 * R(S/L) + 0,381 * CA - 1,28 * T * R(S/L) + 3,56 * T * CA \quad (20)$$

Si se realiza un análisis de la función deseabilidad, a partir de los resultados del procesamiento estadístico de las variables dependientes seleccionadas para evaluar el diseño experimental, se obtiene que los mejores resultados le corresponden al experimento 1, en el cual todos los parámetros se encuentran en sus niveles máximos, pero podría influir de manera negativa en la etapa de precipitación, ya que elevaría el consumo de solución precipitante debido al exceso de ácido adicionado, aspecto que debe ser estudiado más adelante.

#### 4. CONCLUSIONES

- El balance de masa realizado, a partir de los datos de composición química del catalizador agotado y las posibles reacciones químicas a ocurrir durante la lixiviación, permite determinar que como resultado del procesamiento químico del residual se obtendría entre 103 g y 110 g de la fase líquida y de residual sólido: 7,4 g y 14,8 g el cual estaría formado por un 87 % de  $\text{SiO}_2$ .
- En el procedimiento elegido se observa que las variaciones de los parámetros de operación de la lixiviación permiten obtener en la fase líquida concentraciones de V entre 1 448 mg/L y 3 730 mg/L, correspondiéndole los mayores contenidos (de 3 193 a 3 730 mg/L) a los experimentos donde la relación sólido/líquido se encontraron en el nivel máximo.
- El diseño de experimento factorial completo ( $2^3$ ) realizado, manteniendo régimen de agitación turbulento y variando la temperatura, concentración del ácido sulfúrico y la relación sólido/líquido, permite extraer hacia la fase líquida entre el 75 % y 97 % del vanadio contenido en el residual, donde las variables

independientes temperatura y concentración del ácido en los niveles máximos ejercen la mayor influencia sobre el rendimiento.

## 5. REFERENCIAS

- Agencia Cubana de Noticias (ACN). 2015: Juraguá: Sede del Confinatorio Nacional de Desechos. 11 diciembre 2015. Disponible en: <http://www.acn.cu/medio-ambiente/14909-juragua-sede-del-confinatorio-nacional-de-desecho>. Consultado: 2020/01/29.
- Alonso, F.; Ramírez, S.; Ancheyta, J. y Mavil, M. 2008: Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados: Un caso de estudio. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 24(2): 55-69.
- Anuario Estadístico. 2019: *Anuario estadístico de Cuba 2018*. Capítulo 11: Industria Manufacturera. La Habana: Oficina Nacional de Estadística e Información. 14 p.
- Baran, E. J. 2017: Vanadio: Un nuevo elemento estratégico. *Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat.*, 69: 84-114.
- Drużyński, S.; Mazurek, K. and Białowicz, K. 2014: The use of ion exchange in the recovery of vanadium from the mass of a spent catalyst used in the oxidation of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16(2): 69-73.
- Chambergó, J. C.; Valverde, Q.; Pachas, A. A. y Yépez, H. 2017: Estudio del comportamiento fluido-dinámico de un agitador a escala reducida mediante simulación numérica. *Información Tecnológica*, 28(3): 37-46.
- Confinatorio Nacional. 2018: Confinatorio Nacional de Desechos Peligrosos. Informe Técnico. Empresa Química de Cienfuegos. 4 p.
- Erust, C.; Akcil, A.; Bedelova, Z.; Anarbekov, K.; Baikonurova, A. and Tuncuk, A. 2016: Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: Laboratory and semi-pilot tests. *Waste Management*, 49: 455-461.
- Genck, W. J. 2007. Liquid-Solid Operations and Equipment. Section 18. En: *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 8th Edition. McGraw-Hill. 151 p.
- González, L. A. 2012: *Disposición final del catalizador pentóxido de vanadio por fijación en una escoria metalúrgica*. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Ingeniería. 126 p.
- Granger-Brown, G. 1988: *Operaciones básicas de la ingeniería química*. Tomo II. 2da ed. La Habana: Edición Revolucionaria.
- Harvey, D. 2000: *Modern Analytical Chemistry*. Boston: McGraw-Hill. 798 p.

- Marinov, M. and Paunova, R. 2003: Direct alumothermic obtaining of vanadium alloys out of worked-off vanadium catalysts. University of chemical technology and metallurgy. Bulgaria. p. 283-288.
- Mohanty, J.; Rath, P. C.; Bhattacharya, I. N. and Paramguru, R. K. 2011: The recovery of vanadium from spent catalyst: a case study. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 120(1): 56-60.
- Perdomo, L.; Quintana, R.; Perdomo, L. A. y Mollineda, Á. 2019: Recuperación de elementos metálicos desde catalizadores de vanadio agotados aplicando lixiviación ácida. *Minería y Geología*, 35(3): 311-326.
- Pernett, L.; Ochoa, I. A.; Robledo, M. E. y Rueda, C. A. 2016: Modelamiento y simulación de un reactor catalítico para la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, utilizando V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como catalizador. *Prospect*, 14(1): 39-46.

## **Información adicional**

### **Conflicto de intereses**

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses

### **Contribución de los autores**

LAPG: Preparación y desarrollo de los experimentos, montaje de las técnicas analíticas, análisis de los resultados y redacción del informe. LPG: Diseño de la investigación, análisis de los resultados, redacción y revisión del informe final. RQP: Diseño de la investigación, análisis de los resultados, revisión del informe y aceptación de la versión final. DRR: Caracterización de las muestras y revisión del informe. AMT: Preparación y realización de los experimentos y montaje y puesta a punto de las técnicas analíticas utilizadas en la caracterización.

### **ORCID**

LAPG, <https://orcid.org/0000-0002-8374-3015>

LPG, <https://orcid.org/0000-0002-3425-1487>

RQP, <https://orcid.org/0000-0002-8861-0270>

DRR, <https://orcid.org/0000-0003-3392-6486>

AMT, <https://orcid.org/0000-0002-5057-4411>

APR, <https://orcid.org/0000-0002-0123-2431>

OVR, <https://orcid.org/0000-0003-4867-3020>

Recibido: 07/09/2020

Aceptado: 09/02/2021