UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS

Campus Tuxpan

Maestría en Ciencias del Ambiente

“Recuperación de **pentóxido de vanadio** en sedimentos de efluentes químicos de una central termoeléctrica que use combustóleo”

TESIS

Que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS DEL AMBIENTE

P R E S E N T A:

Ing. Luis Javier Lara Campos

Directora:

Dra. Rosa Idalia Hernández Herrera

Co-directora:

Dra. María Alejandra López Jiménez

Tuxpan, Ver. 2013

La presente Tesis titulada: **"Recuperación de metales en sedimentos de efluentes químicos de una central termoeléctrica que use combustóleo como combustible"**, realizada por el C. Luis Javier Lara Campos, bajo la dirección de la Dra. ROSA IDALIA HERNANDZ HERRERA y asesoría del consejo particular de la Dra. MARIA ALEJANDRA LÓPEZ JIMENEZ, ha sido revisada y aprobada como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS DEL AMBIENTE

DRA. ROSA IDALIA HERNANDEZ HERRERA

DIRECTOR

DRA. MARIA ALEJANDRA LOPEZ JIMENEZ

CODIRECTOR

Tuxpan de Rodríguez Cano, Ver. Marzo 2013

Universidad Veracruzana

UNIVERSIDAD VERACRUZANA
Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias
Maestría en Ciencias del Ambiente

Universidad Veracruzana

Revisión del trabajo Recepcional del Alumno: **Luis Javier Lara Campos**

Nombre	Fecha	Fecha	Dictamen	Firma
Pablo San Martín del A.	23-V-13	23-V-13	Aprobado	
Arturo Serano Sau	23-V-13	23-V-13	Aprobado	
Eduardo Zarza Meza	28/06/13	23/06/13	Aprobado	

En la presente revisión se acordó que el trabajo recepcional denominado "Recuperación de pentóxido de vanadio en sedimentos de efluentes químicos de una central termoeléctrica que use combustóleo" que presenta el sustentante para obtener el Título de Maestro, está terminado por lo que puede proceder a su inmediata impresión.

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis Dra. Rosa Idalia Hernández Herrera y co-directora Dra. María Alejandra López Jiménez que con su paciencia y observaciones contribuyeron durante el desarrollo de este trabajo..

A todas la persona que de una manera u otra me dieron su respaldo durante el mis estudios de posgrado.

A la Comisión Federal de Electricidad y en especial al personal de la Central Termoeléctrica por las facilidades para el desarrollo de la presente maestría.

A la Universidad Veracruzana por permitir el desarrollo de mis estudios de posgrado.

DEDICATORIA

A mi familia y en especial a mis hijos que me regalaron su tiempo para cumplir un compromiso pendiente en mi desarrollo profesional.

ÍNDICE

RESUMEN

I. INTRODUCCIÓN 1

II. ANTECEDENTES 8

II.1 Descripción del proceso de generación de los lodos de la fosa de neutralización. 8

II.2.- Importancia y uso del pentóxido de vanadio 13

II.3 Trabajos previos para la recuperación de metales pesados. 14

III. OBJETIVOS 18

III.1- Objetivo general 18

III.2- Objetivos particulares 18

IV.- MATERIALES Y MÉTODOS. 19

IV.1 Sitio de colecta de la muestra. 19

IV.2.- Toma y preservación de la muestra. 20

IV.3 Preparación de la muestra. 21

IV.4 Análisis de la muestra 22

IV.4.1 Criterios de aceptación y/o rechazo en las pruebas 23

IV.5 Análisis estadístico. 24

V.- RESULTADOS. 25

V.1 Análisis estadístico de los resultados 38

VI.- DISCUSIÓN 51

VI.1- Factibilidad técnica económica 53

VI.1.1 Consideraciones para efectuar el análisis técnico económico 53

VII.- CONCLUSIONES 58

VII.1- Aplicaciones prácticas 59

VIII.- BIBLIOGRAFÍA 61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 20% ($F_{(3,79)}$ = 1863.98; p=<0.0001). Letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05). 39

Figura 2 Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 20% ($F_{(3,70)}$ = 5.5; p=<0.011). 40

Figura 3 Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 20% ($F_{(3,79)}$= 2131.39; p=<0.0001). 41

Figura 4 Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 20%. ($F_{(3,79)}$ = 5.5; p=<15.14). 42

Figura 5 Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 30% ($F_{(3,79)}$ = 763; 43

p=<0.0001).

Figura 6 Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 30%. ($F_{(3,79)}$ =4.16; p=<0.011). 44

Figura 7 Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 30% ($F_{(3,79)}$ = 467.62; p=<0.0001). 45

Figura 8 Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 30%. ($F_{(3,80)}$ = 0.32; p=<0.8075). 46

Figura 9 Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 50% ($F_{(3,79)=}$1765.11; p=<0.0001). 47

Figura 10 Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 50%. ($F_{(3,79)=}$; p=<0.096). 48

Figura 11 Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de 49

pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 50% ($F_{(3,80)=}$ 1863.98; p=<0.0001).

Figura 12 Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 50%. ($F_{(3,80)}$=0.62; p=<0.6105). 50

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1	Características principales de los lodos de las fosas de neutralización	10
Cuadro 2	Análisis y propiedades fisicoquímicas del combustóleo.	11
Cuadro 3	Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante ácido sulfúrico al 20% de concentración	25
Cuadro 4	Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante ácido clorhídrico al 20% de concentración	27
Cuadro 5	Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante acido sulfúrico al 30% de concentración.	29
Cuadro 6	Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante acido clorhídrico al 30% de concentración.	31
Cuadro 7	Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante acido sulfúrico al 50% de concentración	33
Cuadro 8	Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante acido clorhídrico al 50% de concentración	35
Cuadro 9	Capital de trabajo por la venta de lodos en la Central Termoeléctrica Presidente Adolfo López Mateos	56

RESUMEN

El pentóxido de vanadio (V_2O_5) es el óxido más común del vanadio y se utiliza como catalizador en la fabricación de ácido sulfúrico por el proceso de contacto y como oxidante en la producción de anhídrido maleico. La importancia económica a nivel mundial del pentóxido de vanadio radica en su utilidad en la producción de acero al carbón y acero inoxidable, como agente de aleación para producir el fierro-vanadio. En este trabajo se analizó el efecto de las variables en la lixiviación ácida con ácido sulfúrico y clorhídrico para incrementar la concentración de pentóxido de vanadio presente en los lodos de la fosa de neutralización de una central termoeléctrica que utiliza combustóleo. Se empleó un procedimiento de lixiviación ácida por lote con variación en la temperatura, tiempo de contacto, la concentración del ácido y con agitación constante. Asimismo, se realizó la cuantificación de la concentración del pentóxido de vanadio por el método de espectrofotometría de absorción atómica de flama, las temperaturas utilizadas fueron 25, 40 y 60℃, con concentraciones de ácidos de 20, 30 y 50%. El tratamiento que se consideró como el óptimo fue con ácido sulfúrico con una concentración al 20% donde se obtuvieron valores del pentóxido de vanadio **de 23.1%**, **lo que representa un incremento del 99.48% comparado con la concentración promedio de los Testigos.** Finalmente, se determinó que este método es factible técnicamente y económicamente para aplicar a nivel industrial en las instalaciones de la central termoeléctrica Presidente Adolfo López Mateos.

PALABRAS CLAVE: Lixiviación, pentóxido de vanadio, lodo.

I. INTRODUCCIÓN

El óxido más común del vanadio, el pentóxido de vanadio (V_2O_5), se utiliza como catalizador en la fabricación de ácido sulfúrico por el proceso de contacto y como oxidante en la producción de anhídrido maleico. El pentóxido de vanadio también se utiliza en la fabricación de cerámica (García, 2006).

El vanadio no se encuentra nunca en estado nativo, pero está presente en unos 65 minerales diferentes, entre los que destacan la patronita (VS_4), vanadinita ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), y la carnotita ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$). También se encuentra en la bauxita, así como en depósitos que contienen carbono, como por ejemplo en carbón, petróleos, crudo y alquitrán. Además, se obtiene pentóxido de vanadio, recuperándolo de la combustión del petróleo (Perry, 1986).

Dado que las trazas de vanadio en los combustibles fósiles presentan un riesgo de corrosión; es el componente principal de combustible que influye en la corrosión de alta temperatura. Este compuesto durante la combustión, se oxida y reacciona con el sodio y el azufre. La obtención de compuestos de vanadato con puntos de fusión hasta 530 ℃ ataca la capa de pasivación sobre el acero, y lo hace susceptible a la corrosión. Los compuestos de vanadio sólido también pueden causar abrasión a los componentes metálicos (Pla-Duporté, 2004).

La importancia económica a nivel mundial del pentóxido de vanadio radica en su utilidad en la producción de acero al carbón y acero inoxidable, como agente de aleación para producir el fierro-vanadio (AMG Vanadium Inc., 2011), así también tiene otras aplicaciones en la industria química como catalizador en la fabricación de ácido sulfúrico por el proceso de contacto y como oxidante en la producción de anhídrido maleico, además de ser utilizado en la fabricación de cerámica (García, 2006).

Aproximadamente el 68.9% de la energía eléctrica que se produce en México proviene de la combustión de hidrocarburos como el combustóleo, gas natural y diesel; siendo el 16.7% producida mediante la quema de combustóleo (Secretaria de Energía, 2012). El combustóleo es el residuo que se obtiene al final del proceso de refinación del petróleo crudo en las refinerías de Petróleos Mexicanos (Fernandez et al. 1998). Este residuo es acondicionado con mezclas de fracciones ligeras de otros hidrocarburos para su manejo y combustión en los generadores de vapor de la Comisión Federal de Electricidad.

El combustóleo mexicano se caracteriza por su alta viscosidad y elevados contenidos de azufre y vanadio (García-Rodríguez, 1998). Estas propiedades fisicoquímicas determinan una problemática característica en los generadores de vapor que utilizan este combustible. Particularmente, se han identificado

problemas relacionados con los procesos de combustión, de corrosión de materiales utilizados en zonas de alta y baja temperatura, de contaminación por emisión de gases y partículas suspendidas, al igual que alteraciones del patrón de flujo térmico en los generadores de vapor entre otros (Pla-Duporté, 2004).

La presencia de metales pesados en las descargas de aguas residuales industriales ha dado como resultado la contaminación de diversos sitios y debido al contenido de pentóxido de vanadio presente en los lodos de la fosa de neutralización y en las cenizas producto de la combustión del combustóleo se crea la necesidad de remover los metales desde la fuente (Ruey-Shin y Shiow-Wen, 2000).

En la naturaleza, el vanadio no se encuentra en forma pura, por sus propiedades intrínsecas es propenso a reaccionar con otros elementos. Sin embargo, su liberación en la atmósfera es principalmente ocasionada por la actividad humana, por lo que es considerado un contaminante ambiental. Se ha estimado que de las 64 mil toneladas de vanadio descargadas anualmente, alrededor del 91% son producto de la actividad industrial, de la combustión de petróleo, de carbón y de aceites pesados y el resto son derivadas de la erosión del suelo, emisiones volcánicas, incendios forestales y otros procesos biogénicos (Rodríguez-Mercado y Altamirano-Lozano, 2006).

Para la población general, los alimentos representan la mayor fuente de exposición a vanadio, seguida de la vía aérea. La entrada de vanadio al organismo de los mamíferos ocurre a través de la piel, por el tracto gastrointestinal y por el sistema respiratorio. No obstante, la absorción por la piel es mínima, varios reportes coinciden en que el 10 % del vanadio ingerido ó el 25 % inhalado respectivamente, es absorbido y transportado a varios tejidos del cuerpo por el torrente sanguíneo. Los óxidos de vanadio presentes en las partículas de menos de 10 µm de diámetro de las cenizas y polvos, producto de la quema de combustible fósil, están asociados con efectos adversos a la salud. Así como la exposición crónica por inhalación en ambientes laborales induce cambios en los órganos respiratorios y la aparición de bronquitis, rinitis, laringitis y faringitis, en algunos casos produce cambios en el ritmo cardiaco y la aparición de un color verdoso en la lengua de trabajadores fumadores. También se han reportado alteraciones bioquímicas en sangre como la disminución de grupos sulfhidrilo y cambios en la concentración de la albúmina y del colesterol.

La exposición aguda (de 0.2 a 1 mg/m3) a polvos de vanadio en personas voluntarias, indujo síntomas como tos, irritación en nariz y mucosa oral, mientras que una fuerte exposición aguda causó irritación sensorial, fiebre, conjuntivitis, aumento del movimiento intestinal, dermatitis, vómito, diarrea, problemas respiratorios, temblores y daño renal. En estudios de los efectos de diversos metales dispersos en el aire urbano sobre la población, se encontraron ligeras

correlaciones entre los niveles de vanadio y la mortalidad producida por ciertos cánceres, neumonía y bronconeumonía.

De la misma manera, se notó correlación entre los niveles de vanadio en partículas aéreas y la incidencia de enfermedades cardiovasculares (Costigan *et al*., 2001)

En la central termoeléctrica Presidente Adolfo López Mateos de Tuxpan, Veracruz, los sedimentos de la fosas de neutralización se forman a partir de la neutralización de los efluentes químicos provenientes de los sistemas auxiliares (lavado de calentadores de aire regenerativo, regeneración de pulidores de destilado y condensado), los efluentes se canalizan mediante canaletas químicas a las fosas de neutralización donde se realiza la neutralización de dichos efluentes químicos. De acuerdo al procedimiento de operación de la fosa de neutralización de la Central Termoeléctrica Adolfo López Mateos, el proceso de neutralización consiste en agregar ácido sulfúrico al 98% (a los efluentes alcalinos) o hidróxido de sodio al 50% (a los efluentes ácidos), recircular con bombas, estabilizar y sedimentar los sólidos formados para posteriormente descargar los efluentes neutros y claros.

Desde 1998 la Comisión Federal de Electricidad gestionó la venta de los sedimentos de las fosas de neutralización por su contenido de pentóxido de

vanadio. La producción de sedimentos en las fosas de neutralización de la Central Termoeléctrica Presidente Adolfo López Mateos (CTPALM) es de aproximadamente 3 800 toneladas/año, siendo necesario efectuar un proceso de extracción de los lodos con el fin de mantener la capacidad de las fosas de neutralización (CFE, 2012). Inicialmente los lodos eran extraídos por la Comisión Federal de Electricidad y puestos a secar en lechos de secado de lodos mediante evaporación natural expuestos a rayos solares, teniendo un tiempo de ejecución de dos meses con un rendimiento de 800 toneladas base húmeda y una generación de 200 toneladas base seca, pudiendo hacerse este proceso tres veces al año con un costo aproximado de un millón y medio de pesos al año.

De acuerdo a la generación anual de lodos de 3,800 toneladas por año y a las características del lodo con una concentración aproximada del 12.1% de pentóxido de vanadio y un contenido de humedad del 62.02 %, características señaladas en el Cuadro1, estas dos propiedades influyen en el costo de extracción debido al pago de fletes por el traslado de lodos con alto contenido de humedad y bajo porcentaje de pentoxido de vanadio.

En este trabajo por ende se enfoca en la recuperación del pentóxido de vanadio de los lodos producidos en el tratamiento de los efluentes químicos, favoreciendo el reciclaje de un residuo considerado como de manejo especial de acuerdo a lo

establecido en la **Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos** con las siguientes mejoras:

- Proporcionar una fuente de investigación confiable que permita tomar la mejor decisión para la venta de sedimentos de la fosa de neutralización y la remoción del pentóxido de vanadio.
- Mejorar el costo beneficio al incrementar el precio para la venta de los sedimentos desde la fuente (fosa de neutralización) al aumentar la concentración de los metales (pentóxido de vanadio).
- Disminuir costo de flete para el comprador al incrementar la concentración de metales (pentóxido de vanadio).
- Continuar con el cumplimiento de los Instrumentos Jurídicos Ambientales tanto Federales como Estatales (Leyes, Reglamentos y Normas Oficiales Mexicanas, Manifiestos de Entrega, Transporte y Recepción, Autorizaciones de Transporte y Exportación, entre otros).
- Disminuir la concentración de metales en las descarga de aguas residuales de la central con la consabida reducción del posible impacto ambiental que pudiera ocasionarse.

II. ANTECEDENTES:

Entre las materias primas principales del proceso de producción de energía eléctrica de una central termoeléctrica se encuentran: el agua desmineralizada, el combustóleo y el aire atmosférico (Babcock Hitachi, 1989).

De acuerdo a los resultados de los ensayos de evaluación de las emisiones de los generadores de vapor de la central termoeléctrica Presidente Adolfo López Mateos elaborados por el Laboratorio de pruebas, equipos y materiales de la CFE en el 2012, al quemarse el combustible en los generadores de vapor de dicha central termoeléctrica se producen emisiones gaseosas las cuales tienen una concentración de 200 a 250 mg de partículas suspendidas totales por metro cúbico de gas (CFE, 2012).

II.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE GENERACIÓN DE LOS LODOS DE LA FOSA DE NEUTRALIZACIÓN.

El sistema aire-gases de los generadores de vapor tiene la función de suministrar la cantidad de aire caliente requerido para una buena combustión en el hogar. En las calderas de alta presión, la temperatura de los humos a la salida del economizador es todavía bastante alta, por lo que el calentador regenerativo de aire recupera una gran parte de esta energía residual y la intercambia al aire

comburente, para ahorrar así en consumo de combustible (Babcock Hitachi, 1989).

Los elementos del calentador regenerativo de aire (CRA) tienen una disposición compacta y están formados por múltiples placas de metal resistente a la corrosión denominadas elementos (Howden Group, 2012). El intercambio de calor se da al pasar por un lado los gases de combustión, proporcionándole calor a los elementos y al estar girando, estos elementos le transfieren el calor al aire a utilizarse en la combustión. El CRA cuenta con un deshollinador para evitar el ensuciamiento de los elementos, este es operado por un motor eléctrico y utiliza vapor auxiliar para el soplado (Babcock Hitachi, 1989).

Sin embargo, debido al contenido de partículas suspendidas totales en los gases de combustión los elementos se ensucian, incrementando la presión diferencial en el CRA, reduciendo los flujos y la capacidad de intercambio, pudiendo llegar a ocasionar decrementos en la producción del generador de vapor, siendo necesario llevar a cabo la limpieza de los elementos en una salida de unidad (Biblioteca sobre ingeniería energética 2009).

Conforme a los resultados del análisis fisicoquímicos elaborado por el Laboratorio de pruebas, equipos y materiales de la CFE en el 2012, las cenizas y /o lodos

están formadas por una gran variedad de compuestos químicos inorgánicos constituido principalmente por: Oxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de silicio (SiO_2), óxidos de hierro (Fe_2O_3 férrico y Fe_2O_4 ferroso), óxidos de magnesio (MgO), de calcio (CaO) y de níquel (NiO), conjuntamente con trióxido de vanadio (V_2O_3), pentóxido de vanadio (V_2O_5), vanadato férrico ($Fe_2O_3.2\ V_2O_5$) y otros vanadatos de sodio y níquel. En el Cuadro 1 se presentan las características de los lodos de la fosa de neutralización (CFE-LAPEM, 2011).

Cuadro 1.- Características principales de los lodos de las fosas de neutralización

Determinación	Resultado	Determinación	Resultado
pH (U pH)	7.77	Manganeso %	0.03
Humedad % p/p	62.02	Zinc % %	0.0
Aluminio %	1.46	Potasio %	9.15
Níquel %	3.04	Sulfatos mg/kg B.S.	16978.5
Calcio %	0.03	Ceniza % p/p	51.58
Cobre %	0.0	Óxido de silicio % p/p	57.64
Fierro %	5.04	Pentóxido de vanadio % p/p	12.1
Magnesio %	0.72	Sodio %	2.94

El vanadio está presente en el combustible en forma de compuestos organometálicos y se encuentra acumulado en las fracciones pesadas como el combustóleo (Tsygankova *et al.,* 2011). En el Cuadro 2 se muestran los valores de las propiedades fisicoquímicas y el análisis químico elemental de una muestra de combustóleo analizado por Petróleos Mexicanos (PEMEX) en el año 2012.

Cuadro 2.- Análisis y propiedades fisicoquímicas del combustóleo.

Parámetro	Determinación	Parámetro	Determinación
Poder calorífico bruto cal/g	10157	Hidrógeno % peso	10.93
Poder calorífico neto cal/g	9599	Nitrógeno % peso	0.20
Carbono %	85	Oxígeno % peso	0.21
Azufre % en peso	3.39	Viscosidad s.s.f. @ 50 ℉	502
Carbón conradson % peso	16.0	Insolubles en nC5 % peso	14.12
Cenizas % peso	0.065	Temperatura de inflamación p.m. ℃	102

Gravedad específica @ 60/60 ℉	0.9990	Agua por destilación % vol.	0.4
Tensión superficial @ 60°C. Dinas/cm	30.9	Agua y sedimento % vol.	0.45
Carbono % peso	84.81	Vanadio ppm	300 a 350

El vanadio presente en el combustóleo se oxida durante la combustión formando compuestos de pentóxido de vanadio (V_2O_5), tetraóxido de vanadio (V_2O_4) y trióxido de vanadio (V_2O_3), reaccionando con el hierro, sodio y níquel, formando vanadatos ((Pla-Duporté, 2004). La obtención de compuestos de vanadato con puntos de fusión hasta 530 ℃ ataca la capa de pasi vación sobre el acero, y lo hace susceptible a la corrosión. Los compuestos de vanadio sólido también pueden causar abrasión a los componentes metálicos (Biblioteca sobre ingeniería energética 2009).

II.2.- IMPORTANCIA Y USO DEL PENTÓXIDO DE VANADIO

En la corteza terrestre, el vanadio ocupa el lugar 22 entre los elementos más abundantes con una presencia de 0.014 a 0.02 % (Rodríguez-Mercado y Altamirano-Lozano, 2006) (Rodríguez-Mercado y Altamirano-Lozano, 2006). El pentóxido de vanadio (V_2O_5), es el compuesto más comercial, es una sal de color amarillo-rojizo, con punto de fusión de 1750 ℃ y p unto de ebullición de 690 ℃, es un agente químico peligroso, su límite de exposición ocupacional a polvos y humos es de 0.05 mg/m^3.

El 85% de la producción mundial de pentóxido de vanadio (V_2O_5), se utiliza en la producción de acero al carbón y acero inoxidable, como agente de aleación para producir el fierro-vanadio (AMG Vanadium, Inc 2011). Otras aplicaciones del pentóxido es en la industria química como catalizador en la fabricación de ácido sulfúrico por el proceso de contacto y como oxidante en la producción de anhídrido maleico, además de ser utilizado en la fabricación de cerámica (García, 2006).

El vanadio no se encuentra nunca en estado nativo, pero está presente en unos 65 minerales diferentes, entre los que destacan la patronita ($VS_{4)}$, vanadinita ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), y la carnotita ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$). También se encuentra en la bauxita, así como en depósitos que contienen carbono, como por ejemplo en

carbón, petróleos, crudo y alquitrán. Además, se obtiene pentóxido de vanadio, V_2O_5, recuperándolo de la combustión del petróleo.

La presencia de metales pesados en las descargas de aguas residuales industriales ha dado como resultado la contaminación de diversos sitios y debido a la importancia del pentóxido de vanadio en la industria, así como su contenido en las cenizas producto de la combustión del combustóleo se crea la necesidad de remover los metales desde la fuente (Ruey-Shin y Shiow-Wen, 2000).

II.3 TRABAJOS PREVIOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS.

En el año 2001 Juan-García D. *et al*, realizaron extracciones de pentóxido vanadio de los catalizadores agotados en la producción de ácido sulfúrico utilizando una amina primaria denominada PRIMENE 81 R en un medio ácido con valores de pH de 2.0 a 4.5 como una alternativa para la recuperación del pentóxido de vanadio con una alta pureza y selectividad. En ese mismo año Rosas Rodríguez en la Universidad Politécnica de Cataluña en España en 2001 realizó tesis doctoral mediante el trabajo denominado “Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca de Llobregat”, donde evaluó el grado de contaminación por metales pesados de las aguas y de los sedimentos de la cuenca del Llobregat. Este estudio supone un aporte de información valioso sobre

la distribución de metales pesados sb, as, cd, cu, cr, hg, ni, pb y zn en aguas y sedimentos de la cuenca del llobregat, así como de la biodisponibilidad de estos elementos en el medio acuático a partir del estudio de especiación. La extracción de los metales en sedimentos se llevo a cabo mediante digestión acida, en recipientes de pyrex cerrado durante 3 horas a 150ºc en baño de arena. Los contenidos metálicos en las aguas y los sedimentos de analizaron por espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS) ELAN 6000.

En el año 2003 en la Universidad de Zulia, *Piña y colaboradores* analizaron el efecto de las variables operacionales en la lixiviación ácida de vanadio y níquel presentes en las cenizas producidas por la combustión del fuel oil, concluyendo la lixiviación ácida mediante ácido nítrico y clorhídrico en concentraciones del 20% permite la recuperación eficiente de vanadio y níquel a partir de las cenizas volantes provenientes de la combustión del combustible pesado.

En el año 2003 Múgica *et al.* realizaron en la Universidad Autónoma Metropolitana-de México, D.F. y en el Instituto Mexicano del Petróleo un estudio denominado “Mercurio y metales tóxicos en cenizas provenientes de procesos de combustión e incineración” donde se evaluaron distintos métodos de oxidación para la digestión ácida de cenizas, utilizando ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico seguidos del análisis por espectrometría de emisión de plasma (ICP).,

encontrando que las concentraciones de los metales en las cenizas en ocasiones es mayor que en el carbón original, lo que indica que se van acumulando.

En 2010 Abdulrahman y colaboradores realizaron trabajos para recuperar vanadio, hierro y aluminio de catalizadores gastados utilizados en la producción de ácido sulfúrico con una eficiencia de 98%, 95% y 85%, respectivamente mediante ácido sulfúrico calentado a baja temperatura seguido de lixiviación. Las condiciones fueron cuatro gramos de ácido sulfúrico concentrado por diez gramos de catalizador gastado a 300 °C durante dos horas. Calentar el ácido sulfúrico y después lixiviar fue lo más eficaz para disolver el hierro y el aluminio. Al calentar el ácido sulfúrico se espera que se consuma una pequeña cantidad de productos químicos y se generen menos efluentes de desecho comparados con el proceso de separación de metales con soluciones alcalinas.

En el año 2011, Tsygankova *et al.,* realizaron investigaciones lixiviando el vanadio de cenizas con contenido de vanadio provenientes de centrales termoeléctricas de Italia y Alemania, mediante el aislamiento del pentóxido de vanadio en solución. El proceso lo llevaron a cabo en condiciones de laboratorio en un matraz bajo agitación y calentamiento continuos, utilizando soluciones de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio como agentes lixiviantes. Obtuvieron un alto porcentaje de recuperación del pentóxido de vanadio (superior al 80%) Concluyeron que no existe un enfoque único para la recuperación directa de vanadio de las cenizas de

centrales termoeléctricas y que cada tipo de ceniza necesita su propio modo de lixiviación en función de su composición y fase química.

Actualmente, los lodos se extraen directamente de las fosas de neutralización por el comprador de los lodos, mediante equipo de succión a vacío con tanques de almacenamiento de 20 toneladas para retirarlo y posteriormente secarlo, una vez seco estos compradores de lodo lo exportan para su venta en los Estados Unidos de América (CFE, 2012).

III OBJETIVOS

III.1- OBJETIVO GENERAL

Evaluar los efectos de la concentración en el pentóxido de vanadio a distintas temperaturas y tiempos de exposición mediante el uso de ácido sulfúrico y clorhídrico en los sedimentos de efluentes químicos de una central termoeléctrica que use combustóleo como combustible.

III.2- OBJETIVOS PARTICULARES

Determinar los efectos en la concentración del pentóxido de vanadio presente en los lodos de la fosa de neutralización de la central termoeléctrica en una solución **de ácido sulfúrico** y/o **de ácido clorhídrico** a diferentes concentraciones.

Determinar los efectos en la concentración del pentóxido de vanadio presente en los lodos de la fosa de neutralización de la central termoeléctrica en una solución de ácido sulfúrico y una de ácido clorhídrico **variando el tiempo de contacto y la temperatura**.

Determinar la factibilidad económica para la aplicación industrial del tratamiento de los lodos de la fosa de neutralización con un ácido fuerte (sulfúrico o clorhídrico).

IV.- MATERIALES Y MÉTODOS

IV.1 Sitio de colecta de la muestra

Para efectos de este trabajo los lodos se muestrearon en la fosa de neutralización de unidades 5 y 6 de la central termoeléctrica Presidente Adolfo López Mateos. La fosa de neutralización tiene un área aproximada de 200 metros cuadrados (CFE, 2012).

La fosa de neutralización se utiliza para neutralizar los efluentes químicos provenientes de los sistemas auxiliares de la central termoeléctrica (lavado de calentadores de aire regenerativo, regeneración de pulidores de destilado y condensado), dichos efluentes se canalizan mediante canaletas químicas a las fosas de neutralización. El proceso de neutralización consiste en agregar ácido sulfúrico al 98% (a los efluentes alcalinos) o hidróxido de sodio al 50% (a los efluentes ácidos), recircular con bombas, estabilizar y sedimentar los sólidos formados para posteriormente descargar los efluentes neutros y claros (CFE, 2012).

IV.2.- Toma y preservación de la muestra.

Para efectos del muestreo y que la muestra fuera representativa se continuó con los siguientes pasos:

- La fosa se dividió en 16 secciones.
- Mediante una draga de muestreo tipo Eackman se tomó de cada sección una muestra simple de aproximadamente un kilogramo cada una.
- Se vacío cada muestra directamente en una tina y se mezclaron para su homogenización.
- Una vez homogeneizada la mezcla se tomaron cuatro muestras compuestas de dos kilogramos.
- La muestra compuesta se preservó a una temperatura de cuatro grados centígrados en frascos de plásticos de boca ancha con tapa roscada (previamente identificado).

IV.3 Preparación de la muestra.

Se utilizaron como agentes lixiviantes (digestión) dos ácidos inorgánicos: ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido clorhídrico (HCl) a diferentes concentraciones: 20, 30 y 50 por ciento en volumen.

Los ensayos se realizaron por carga y mediante agitación constante con muestras de treinta gramos de lodos en contacto con doscientos mililitros de solución lixiviante. El volumen de solución ácida se puso en contacto con la masa de lodos variando el tiempo de contacto (media hora, una hora, dos horas y cuatro horas) y la temperatura (veinticinco, cuarenta y sesenta grados centígrados) a una agitación constante.

Así también se dejó una muestra de treinta gramos de lodos como Testigo para efectos de comparar y determinar el porcentaje de pentóxido de vanadio sin tratamiento con los ácidos.

Los ensayos se realizaron mediante la utilización de plato caliente con agitación, en el cual se colocaron los envases de vidrio, debidamente sellados, que contenían la solución lixiviante con las cenizas.

En el proceso de digestión ácida (lixiviación), se separó una fracción soluble de una fase sólida permeable e insoluble. Se separa la fracción soluble mediante centrifugación y decantación, analizando la fracción sólida.

IV.4 Análisis de la muestra

Se preparó conjuntamente con cada lote de digestión una muestra de control, una muestra de blanco del método, un duplicado de muestra, un fortificado de muestra y se cuenta también con una muestra duplicada de campo o una muestra de blanco de campo digiriendo en la misma forma que las muestras reales.

Muestra de control. Es una muestra sintética (Agua desmineralizada) adicionada con una concentración conocida del metal a evaluar.

Muestra de Blanco del método.- Es agua desmineralizada sujeta a todo el proceso analítico desde digestión hasta análisis por absorción atómica y el resultado debe dar menor al nivel inferior de la calibración.

Muestra fortificada.- Es una muestra real que se le adiciona (fortifica) una cantidad conocida del analito.

Muestra fortificada duplicada.- Es una muestra real que se le adiciona (fortifica) una cantidad conocida del analito, se evalúa la diferencia de los 2 resultados.

La concentración del pentóxido de vanadio se midió por el método de espectrofotometría de absorción atómica de flama con un espectrofotómetro marca Varian modelo Spectra -300.

IV.4.1 Criterios de aceptación y/o rechazo en las pruebas.

Se verificó que la respuesta del equipo en la calibración no varíe en un 10% de la calibración de la prueba inicial de desempeño (PID). Los Testigos analizados tuvieron una concentración menor al nivel inferior de la curva de calibración.

Las muestras duplicadas tuvieron un %de diferencia < 5%.

El cálculo para obtener la diferencia porcentual fue la siguiente:

% Diferencia = [(concentración 1 - concentración 2)/(concentración 1 + concentración 2)/2)] * 100

Se verificó que la respuesta del equipo en la calibración no varíe en un 10% de la calibración de la prueba inicial de desempeño (PID).

Los Testigos analizados tuvieron una concentración menor al nivel inferior de la curva de calibración.

Las muestras duplicadas tuvieron un %de la diferencia < 5%.

El cálculo para obtener la diferencia porcentual fue la siguiente:

% Diferencia = [(concentración 1 - concentración 2)/(concentración 1 + concentración 2)/2)] * 100

IV.5 Análisis estadístico.

Para evaluar si existen diferencias entre la concentración de pentóxido de vanadio extraído por ácido clorhídrico y ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (20, 30 y 50 %) se realizaron anovas por bloques. Para cada concentración se realizó un análisis de varianza por bloques donde cada bloque estuvo compuesto por los tiempos de exposición y extracción de pentóxido de vanadio (30, 60, 120 y 240 minutos); cada bloque compuesto por cuatro factores y cada factor por 5 replicas.

Como factores se usó un Testigo y tres temperaturas a las cuales ha sido expuesto el lodo de la fosa de neutralización para ver el efecto en la concentración de pentóxido de vanadio (25, 40 y 60 ℃). Para establecer si hay diferencias significativas entre los bloques y los factores se realizara una prueba de Tukey considerando un alfa (valor de probabilidad) de 0.05 Para realizar estos estadísticos se utilizó el programa InfoStad v1.1 (Di Rienzo *et al.,* 2008).

V.- RESULTADOS.

En el Cuadro 3 se reportan los valores de concentración de pentóxido de vanadio obtenidos al tratar las muestras de lodos de la fosa de neutralización con una solución de ácido sulfúrico al 20% de concentración. Con este tratamiento se obtuvo una concentración máxima de de 24.5 % obtenida al tratar el lodo del lote B durante un tiempo de 30 minutos a 25℃. Así también se obtuvo una concentración mínima de 19.9 % de concentración al tratar el lodo del lote D durante un tiempo de 120 minutos a 40℃.

Cuadro 3.- Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante ácido sulfúrico al 20% de concentración.

Temperatura	Muestra	Concentración de pentóxido de vanadio			
		30 minutos	60 minutos	120 minutos	240 minutos
Testigo		12.1			
25 °C	B	21.2	24.5	24.3	24.1
40 ° C		22.3	23.6	23.2	23.4
60 °C		22.2	22.4	22.5	22.7
Promedio		21.9	23.5	23.3	23.4
Testigo		11.9			

25 °C	C	22.1	24.1	24.2	23.9
40 ° C		22.7	23.6	23.2	23.3
60 °C		22.7	22.7	22.8	23.2
Promedio		22.5	23.5	23.4	23.5
Testigo		11.3			
25 °C	D	23.1	23.4	24.1	23.7
40 ° C		22.6	23.5	19.9	23.7
60 °C		23.1	22.8	23.4	23.5
Promedio		22.9	23.2	22.5	23.6
Testigo		11.3			
25 °C	E	22.1	23.3	24.2	24.2
40 ° C		22.8	23.4	20.8	23.2
60 °C		23.4	22.9	23.5	23.7
Promedio		22.8	23.2	22.8	23.7
Testigo		11.3			
25 °C	F	22.7	23.8	23.9	23.8
40 ° C		23.1	23.2	20.7	21.2
60 °C		23.6	23.1	23.7	23.5
Promedio		23.1	23.4	22.8	22.8

En el cuadro 4 se reportan los valores de concentración de pentóxido de vanadio obtenidos al tratar las muestras de lodos de la fosa de neutralización con una solución de ácido clorhídrico al 20% de concentración. Con este tratamiento se obtuvo una concentración máxima de de 18.4 % obtenida al tratar el lodo del lote D durante un tiempo de 240 minutos a 40℃. Así también, se obtuvo una concentración mínima de 16.8 % de concentración al tratar el lodo del lote D durante un tiempo de 30 minutos a 25℃.

Cuadro 4.- Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante ácido clorhídrico al 20% de concentración.

Temperatura	Muestra	Concentración de pentóxido de vanadio			
		30 minutos	60 minutos	120 minutos	240 minutos
Testigo		12.1			
25 ° C	B	17.3	18.4	18.2	18.1
40 ° C		17.1	17.8	18.1	18.1
60 ° C		17.3	17.2	18.1	18.2
Promedio		17.2	17.8	18.1	18.1
Testigo		11.9			
25 ° C	C	16.9	18.2	18	18.3
40 ° C		17.3	17.7	18.2	18.2

60 ° C		17.2	17.3	18	18.2
Promedio		17.1	17.7	18.1	18.2
Testigo		11.3			
25 C	D	16.8	17.7	17.9	18
40 C		17.4	17.8	17.9	18.4
60 C		17.4	17.5	17.7	18
Promedio		17.2	17.7	17.8	18.1
Testigo		11.3			
25 C	E	17.4	17.8	17.7	17.8
40 C		17.5	17.9	17.8	17.9
60 C		17.5	17.7	17.9	17.9
Promedio		17.5	17.8	17.8	17.9
Testigo		11.3			
25 C	F	17.2	17.6	17.6	17.8
40 C		17.3	17.5	17.9	17.9
60 C		17.3	17.8	17.9	17.9
Promedio		17.3	17.6	17.8	17.9

En el cuadro 5 se reportan los valores de concentración de pentóxido de vanadio obtenidos al tratar las muestras de lodos de la fosa de neutralización con una solución de ácido sulfúrico al 30% de concentración. Con este tratamiento se

obtuvo una concentración máxima de de 18.4 % obtenida al tratar el lodo del lote D durante un tiempo de 240 minutos a 40℃. Así también, se obtuvo una concentración mínima de 16.8 % de concentración al tratar el lodo del lote D durante un tiempo de 30 minutos a 25℃.

Cuadro 5.- Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante acido sulfúrico al 30% de concentración.

Temperatura	Muestra	Concentración de pentóxido de vanadio			
		30 minutos	60 minutos	120 minutos	240 minutos
Testigo		11.2			
25 ° C	B	23.2	23.8	24	24.3
40 ° C		22.9	23.9	20	23
60 ° C		22.7	22.7	22.8	23.2
Promedio		22.9	23.5	22.3	23.5
Testigo		10.8			
25 ° C	C	23.2	23.5	24.1	23.7
40 ° C		23.1	21.2	18.9	24
60 ° C		23.1	22.8	23.4	23.5
Promedio		23.1	22.5	22.1	23.7

Testigo		13.1			
25 ° C	D	23.1	23.4	24.7	23.7
40 ° C		23.5	23.1	20.1	23.7
60 ° C		23.4	22.9	23.5	23.7
Promedio		23.3	23.1	22.8	23.7
	Testigo	11.8			
25 ° C	E	22.9	23.7	19.9	23.4
40 ° C		23.7	23.5	20.2	23.9
60 ° C		23.6	23.1	23.7	23.5
Promedio		23.4	23.4	21.3	23.6
Testigo		12.2			
25 ° C	F	22.8	23.5	22.1	23.1
40 ° C		22.2	22.4	22.5	22.7
60 ° C		20.3	22.6	22.8	23
Promedio		21.8	22.8	22.5	22.9

En el cuadro 6 se reportan los valores de concentración de pentóxido de vanadio obtenidos al tratar las muestras de lodos de la fosa de neutralización con una solución de ácido clorhídrico al 30% de concentración. Con este tratamiento se obtuvo una concentración máxima de de 18.5 % obtenida al tratar el lodo del lote C durante un tiempo de 120 minutos a 60℃, así también se obtuvo esta

concentración al tratar el lote F durante un tiempo de 120 y 240 minutos a 40℃. Así también, se obtuvo una concentración mínima de 17.7 % de concentración al tratar el lodo de los lotes D y E durante un tiempo de 30 minutos a 25℃.

Cuadro 6.- Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante acido clorhídrico al 30% de concentración.

Temperatura	Muestra	Concentración de pentóxido de vanadio			
		30 minutos	60 minutos	120 minutos	240 minutos
Testigo		11.2			
25 ° C	B	17.9	18.2	18	18.3
40 ° C		17.9	18.1	18.3	18.1
60 ° C		18	18.1	18.2	18.1
Promedio		17.9	18.1	18.2	18.2
Testigo		10.8			
25 ° C	C	17.8	18.3	18.1	18.2
40 ° C		17.9	18.2	18.3	18.2
60 ° C		18.1	18.3	18.3	18.3
Promedio		17.9	18.3	18.2	18.2
Testigo		13.1			
25 ° C	D	17.7	18.1	17.9	18.2

40 ° C		18.2	18.3	18.2	18.3
60 ° C		18.2	18.2	18.5	18.2
Promedio		18.0	18.2	18.2	18.2
Testigo		12.9			
25 ° C	E	17.7	18	17.8	18.4
40 ° C		18.1	17.9	18.4	18.4
60 ° C		18.2	18.1	18.2	18.2
Promedio		18.0	18.0	18.1	18.3
Testigo		13.4			
25 ° C	F	17.8	17.9	17.9	17.9
40 ° C		18.2	18	18.5	18.5
60 ° C		18.3	18.3	18.2	18.3
Promedio		18.1	18.1	18.2	18.2

En el cuadro 7 se reportan los valores de concentración de pentóxido de vanadio obtenidos al tratar las muestras de lodos de la fosa de neutralización con una solución de ácido sulfúrico al 50% de concentración. Con este tratamiento se obtuvo una concentración máxima de de 26.0 % obtenida al tratar el lodo del lote F durante un tiempo de 240 minutos a 60℃. Así también, se obtuvo una concentración mínima de 21.8 % de concentración al tratar el lodo del lote B durante un tiempo de 30 minutos a 25℃.

Cuadro 7.- Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante acido sulfúrico al 50% de concentración.

Temperatura	Muestra	Concentración de pentóxido de vanadio			
		30 minutos	60 minutos	120 minutos	240 minutos
Testigo		13.1			
25 °C	B	21.8	24.1	24.1	22.6
40 ° C		23.9	24.5	23.1	22.7
60 °C		24.1	23.9	22.8	24.7
Promedio		23.3	24.2	23.3	23.3
σ		1.2741	0.3055	0.6807	1.1846
Testigo		11.9			
25 °C	C	24.3	24.3	24.2	22.7
40 ° C		23.1	24.3	23.5	23.1
60 °C		23.7	23.8	23.4	24.8
Promedio		23.7	24.1	23.7	23.5
Testigo		11.3			
25 °C	D	24.1	24.7	23.9	22.5
40 ° C		23	24.7	22.8	23.6

60 °C		24.6	23.7	23.2	24.1
Promedio		23.9	24.4	23.3	23.4
Testigo		11.3			
25 °C	E	24.1	24.9	23.7	23.1
40 ° C		22.8	23.6	22.4	23.5
60 °C		24.5	23.5	23.7	25.7
Promedio		23.8	24.0	23.3	24.1
Testigo		11.3			
25 °C	F	24.2	22.9	22.9	23.7
40 ° C		22.7	23.5	23.1	23.7
60 °C		24.1	24.1	23.5	26
Promedio		23.7	23.5	23.2	24.5

En el cuadro 8 se reportan los valores de concentración de pentóxido de vanadio obtenidos al tratar las muestras de lodos de la fosa de neutralización con una solución de ácido clorhídrico al 50% de concentración. Con este tratamiento se obtuvo una concentración máxima de de 18.7 % obtenida al tratar el lodo del lote D durante un tiempo de 120 minutos a 25℃. Así también, se obtuvo una concentración mínima de 17.7 % de concentración al tratar el lodo del lote F durante un tiempo de 120 minutos a 25℃.

Cuadro 8.- Concentración de pentóxido de vanadio extraído mediante acido clorhídrico al 50% de concentración.

Temperatura	Muestra	Concentración de pentóxido de vanadio			
		30 minutos	60 minutos	120 minutos	240 minutos
Testigo		12.1			
25 °C	B	18.2	18.3	18.4	18.2
40 ° C		18.1	18.3	18.4	18.4
60 °C		18.3	18.2	18.2	17.9
Promedio		18.2	18.3	18.3	18.2
Testigo		11.9			
25 °C	C	18.3	18.3	18.2	18.1
40 ° C		18.3	18.4	18.3	18.3
60 °C		18.2	18.1	18.1	17.8
Promedio		18.3	18.3	18.2	18.1
Testigo		11.3			
25 °C	D	18.2	18.2	18.7	18.3
40 ° C		18.4	18.3	18.2	18.2
60 °C		18.4	18.3	17.9	17.9

Promedio		18.32	18.14	17.94	17.94
σ		0.08	0.15	0.21	0.11
Testigo		11.3			
25 °C	E	18.3	18.3	18.4	18.3
40 ° C		18.2	18.3	18.4	18.4
60 °C		18.4	18.2	17.8	18
Promedio		18.3	18.3	18.2	18.2
Testigo		11.3			
25 °C	F	18.3	18.5	18.6	18.2
40 ° C		18.3	18.2	18.3	18.3
60 °C		18.3	17.9	17.7	18.1
Promedio		18.3	18.2	18.2	18.2

Se puede añadir que la concentración máxima alcanzada de pentóxido de vanadio mediante el tratamiento con ácido sulfúrico fue 26% al tratar el lote F con la solución de sulfúrico al 50% durante un tiempo de 240 minutos a 60℃ y la concentración mínima fue 18.9% con la solución de sulfúrico al 30% al tratar el lote C durante un tiempo de 120 minutos a 40℃.

Así también, la concentración promedio de pentóxido de vanadio obtenida mediante el tratamiento de ácido sulfúrico fue de 23.24% que comparada con el

promedio de todos los lotes de lodo sin tratamiento (Testigos) que fue de 11.58% podemos concluir que se obtuvo un incremento en la concentración del 100.69%.

La concentración máxima alcanzada mediante el tratamiento con ácido clorhídrico fue 18.6 % al tratar el lote D con la solución de clorhídrico al 50% durante un tiempo de 120 minutos a 25℃ y la concentración mínima fue 16.8% con la solución de clorhídrico al 20% al tratar el lote D durante un tiempo de 30 minutos a 25℃.

Así también, la concentración promedio de pentóxido de vanadio obtenida mediante el tratamiento de ácido clorhídrico fue de 18.03% que comparada con el promedio de todos los lotes de lodo sin tratamiento (Testigos) que fue de 11.58% podemos concluir que se obtuvo un incremento en la concentración del 55.69%.

Se obtuvo una concentración promedio de pentóxido de vanadio de 23.1% en el tratamiento con ácido sulfúrico al 20% lo que representa un incremento del 99.48% comparado con la concentración promedio de los Testigos.

V.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

De manera general se presentaron diferencias significativas a un alfa de 0.05 entre los valores promedio de pentóxido de vanadio extraído por ácido clorhídrico y ácido sulfúrico a diferentes concentraciones y tratamientos. A continuación se detallan los resultados por concentración.

Tratamiento a 20 % de concentración:

a) Ácido sulfúrico (20%)

De manera general a un alfa de 0.05 se encontraron diferencias significativas entre los bloques y los tratamientos respectivamente. Dicho de otra manera existen diferencias significativas en los valores promedio de pentóxido de vanadio al ser extraído con ácido sulfúrico (al 20%) a diferentes niveles de temperatura (Figura 1).

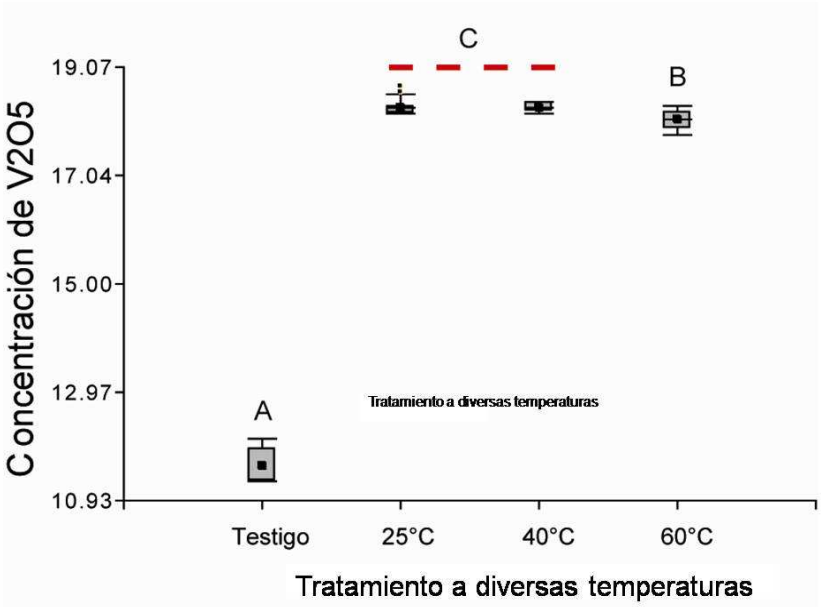

Figura 1.- Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 20% ($F_{(3,79)}$ = 1863.98; p=<0.0001). Letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

La prueba de comparación de medias de Tukey expone que la media de extracción de pentóxido de vanadio en los Testigos (muestras sin tratar) es diferente a los valores de extracción obtenidos a 25, 40 y 60℃. Por otra parte, al comparar las medias de las muestras tratadas con ácido sulfúrico al 20% se observan promedios de extracción similar y diferente, siendo mayores para los tiempos de exposición a 60, 120 y 240 min en el tratamiento a 25 ℃ y 30, 120 y 240 minutos para el tratamiento a 60 ℃ (Figura 2).

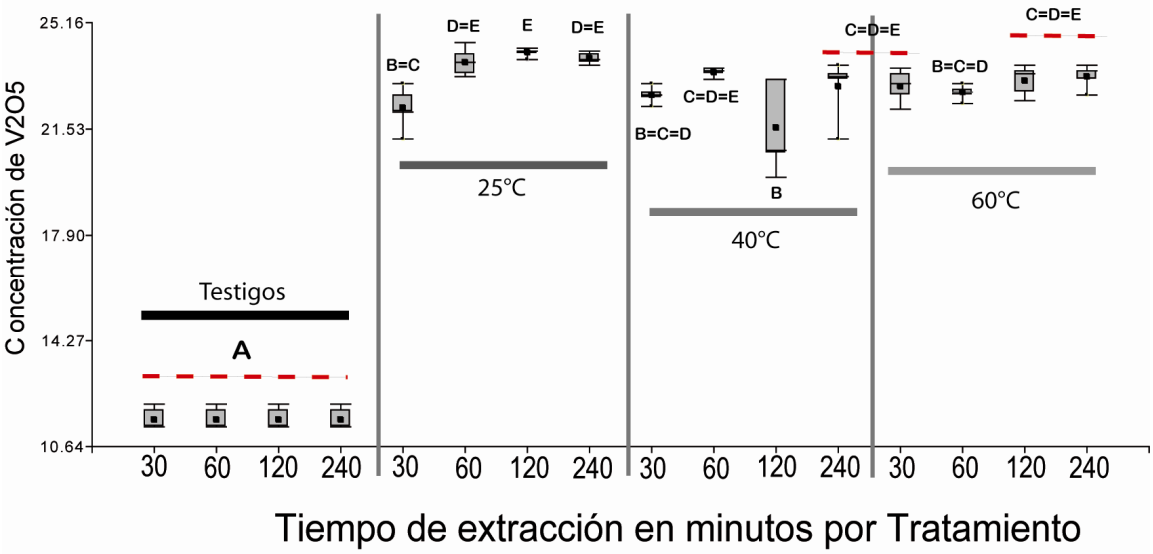

Figura 2.- Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 20% ($F_{(3,70)}$ = 5.5; p=<0.011). Línea punteada indica medias iguales y letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

b) Ácido Clorhídrico (20%).

De manera general a un alfa de 0.05 se encontraron diferencias significativas entre los Testigos y las muestras extraídas a 25, 40 y 60 ^{o}C, es decir existen diferencias significativas en los valores promedio de pentóxido de vanadio al ser extraído con ácido clorhídrico (al 20%) a diferentes niveles de temperatura con respecto a las muestras sin tratamiento (Figura 3).

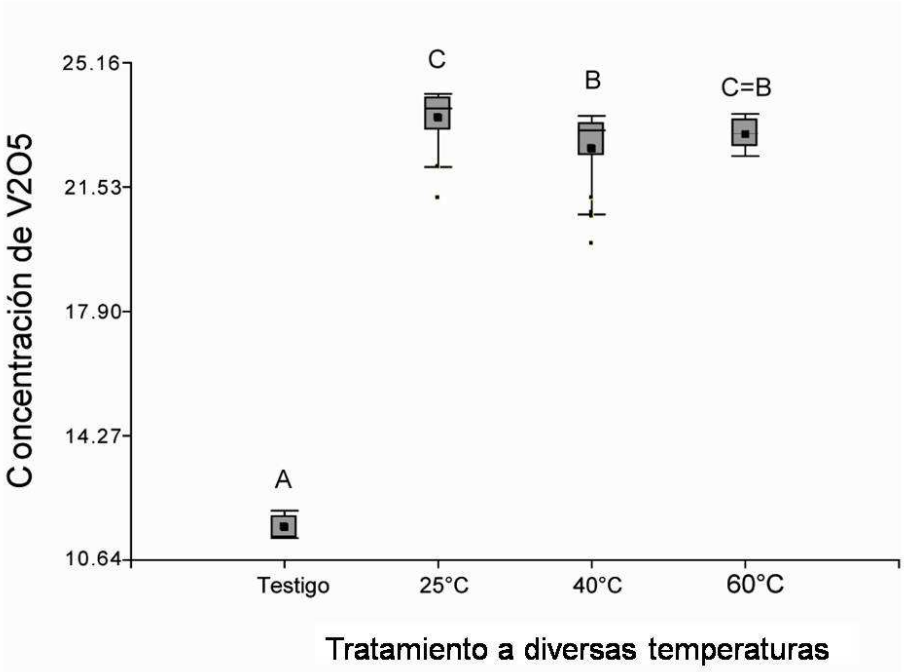

Figura 3.- Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 20% ($F_{(3,79)}$= 2131.39; p=<0.0001). Línea punteada indica medias iguales y letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

A pesar de que visualmente se observan diferencias entre los valores promedio de los tiempos de exposición a diferentes temperaturas, el análisis de varianza no encuentra que estas medias tengan diferencias significativas (Figura 4).

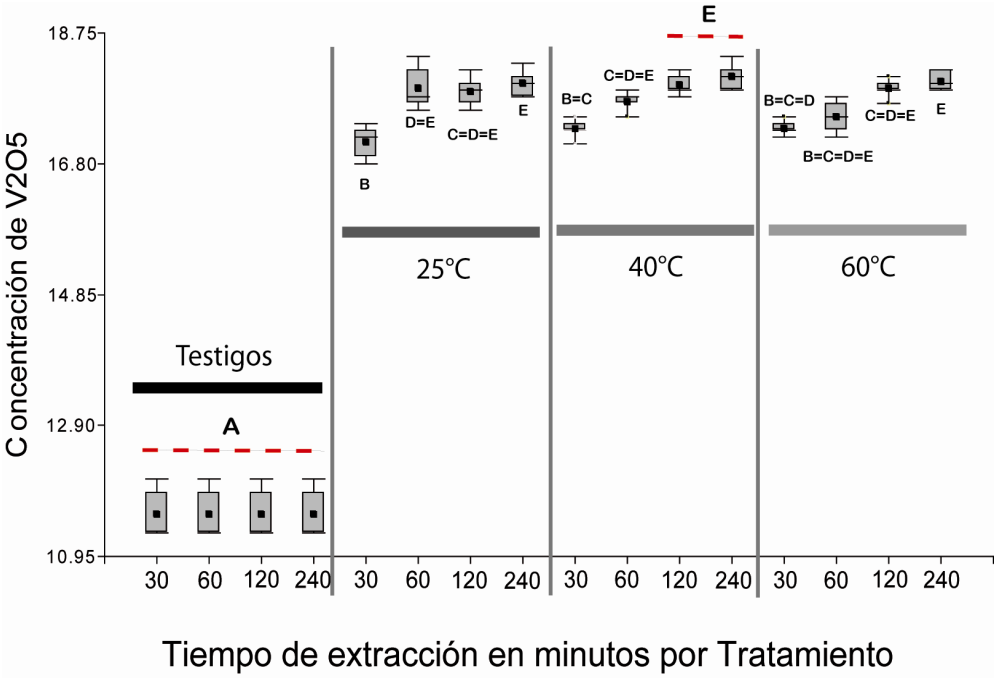

Figura 4.- Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 20%. ($F_{(3,79)}$ = 5.5; p=<15.14). Línea punteada indica medias iguales y letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

Tratamiento a 30 % de concentración:

c) Ácido sulfúrico (30%)

De manera general a un alfa de 0.05 se encontraron diferencias significativas entre los bloques y los tratamientos respectivamente, por lo que existen diferencias significativas en los valores promedio de pentóxido de vanadio al ser extraído con ácido sulfúrico (al 30%) a diferentes niveles de temperatura. Las

muestras a 25 y 40 ^{o}C difieren entre ellos, pero la media del tratamiento a 60 ^{o}C es igual a 25 y 40 ^{o}C (Figura 5).

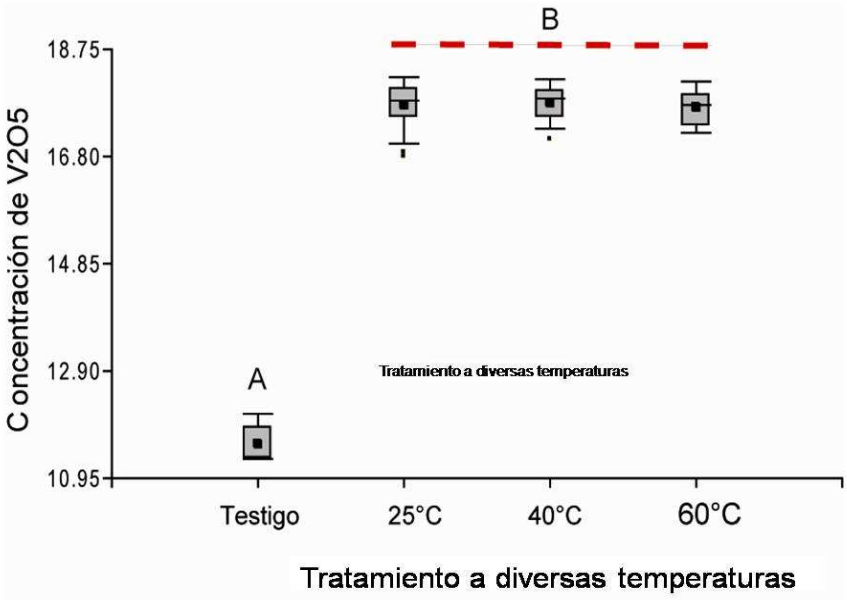

Figura 5.- Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 30% ($F_{(3,79)}$ = 763; p=<0.0001). Letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

Por otra parte, se encontraron diferencias entre los diferentes tratamientos y solo un tiempo de extracción. Las medias de extracción de pentóxido de vanadio de los Testigos difieren con los tratamientos a 25, 40 y 60 ^{o}C a los diferentes niveles de tiempo, pero no hay diferencias entre las medias de extracción entre dichos tratamientos; una excepción a lo antes expuesto es el tiempo de extracción de 120

minutos en el tratamiento a 40 ^{o}C en el cual su media es inferior a los tratamientos antes mencionados (Figura 6).

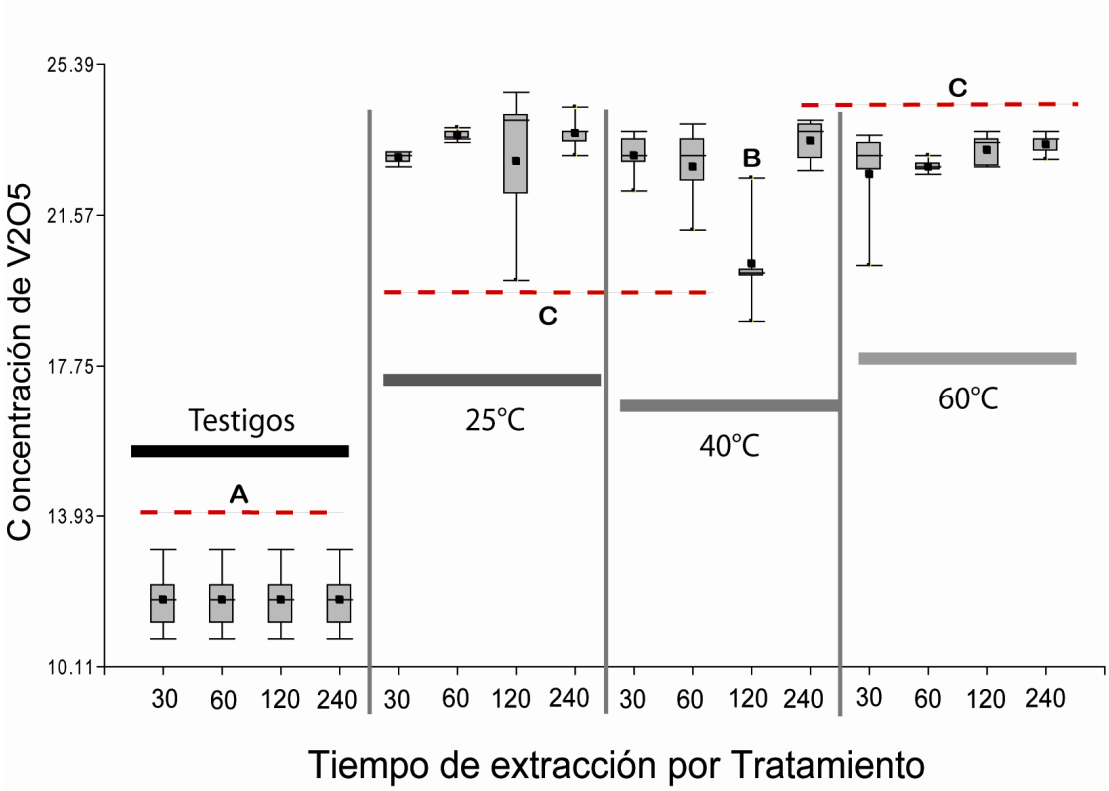

Figura 6.- Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 30%. ($F_{(3,79)}$ =4.16; p=<0.011). Línea punteada indica medias iguales y letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

Ácido Clorhídrico (30%)

De manera general a un alfa de 0.05 se encontraron diferencias significativas en los valores promedio de pentóxido de vanadio al ser extraído con ácido clorhídrico (al 30%) a diferentes niveles de temperatura (Figura 7).

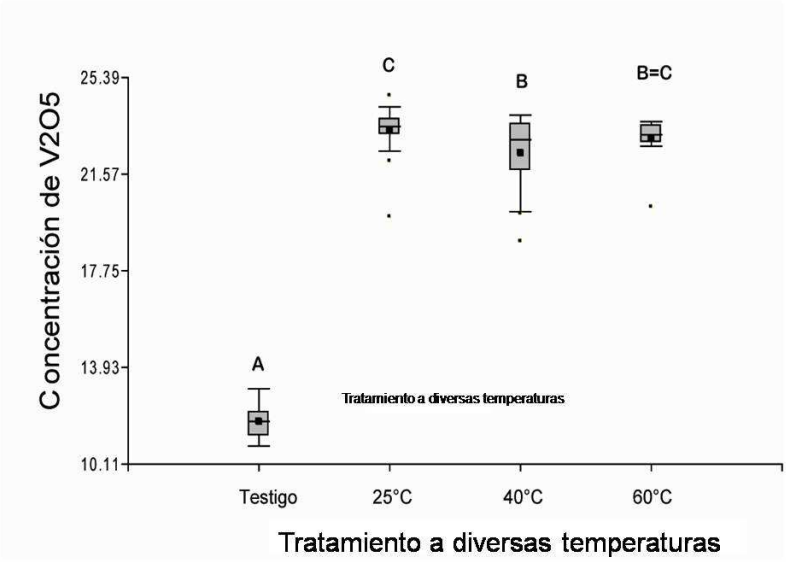

Figura 7.- Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 30% ($F_{(3,79)}$ = 467.62; p=<0.0001). Línea punteada indica medias iguales y letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

Por otra parte solo los tratamientos Testigos difieren en la media del resto de los tratamientos, es decir los valores promedio de extracción de pentóxido de vanadio en el resto de los tratamientos y tiempo de exposición son iguales (Figura 8).

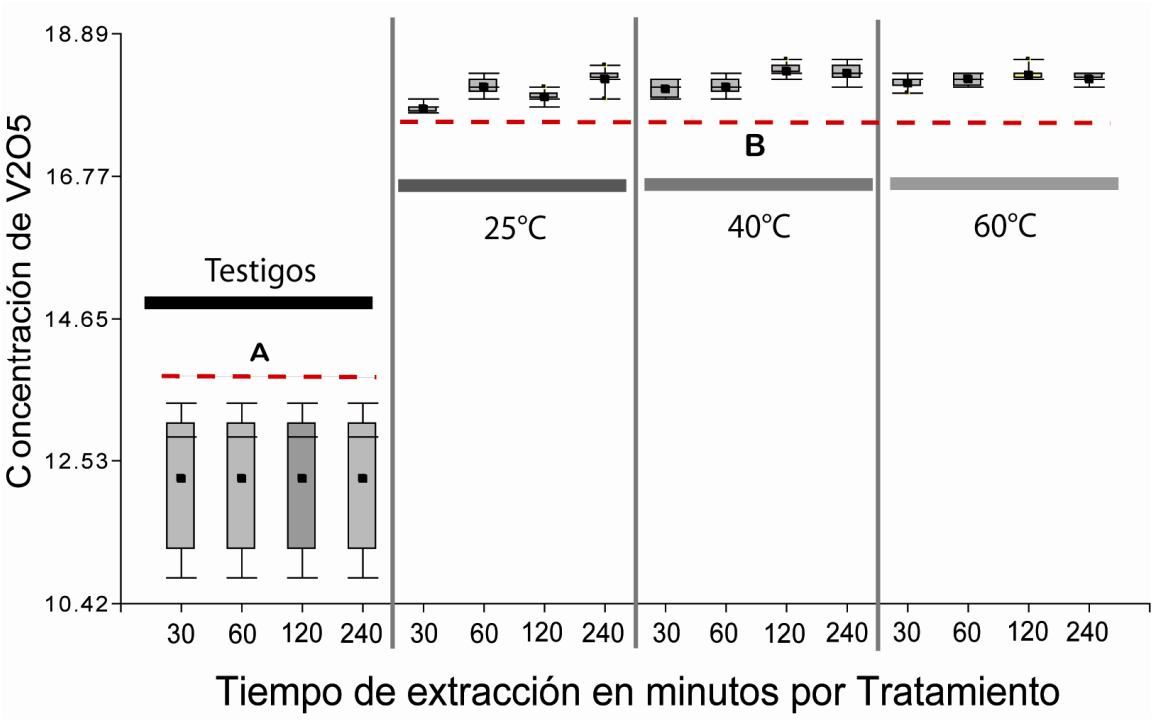

Figura 8.- Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 30%. ($F_{(3,80)}$ = 0.32; p=<0.8075). Línea punteada indica medias iguales y letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

Tratamiento a 50 % de concentración:

d) Ácido sulfúrico (50%)

A un alfa de 0.05 se encontraron diferencias significativas entre los tratamientos. Dicho de otra manera existen diferencias significativas en los valores promedio de pentóxido de vanadio al ser extraído con ácido sulfúrico (al 50%) a diferentes niveles de temperatura (Figura 9). La media del tratamiento Testigo difiere con la del realizado a 40 y 60 ^{o}C y las medias de estos últimos son iguales al realizado a 25 ^{o}C.

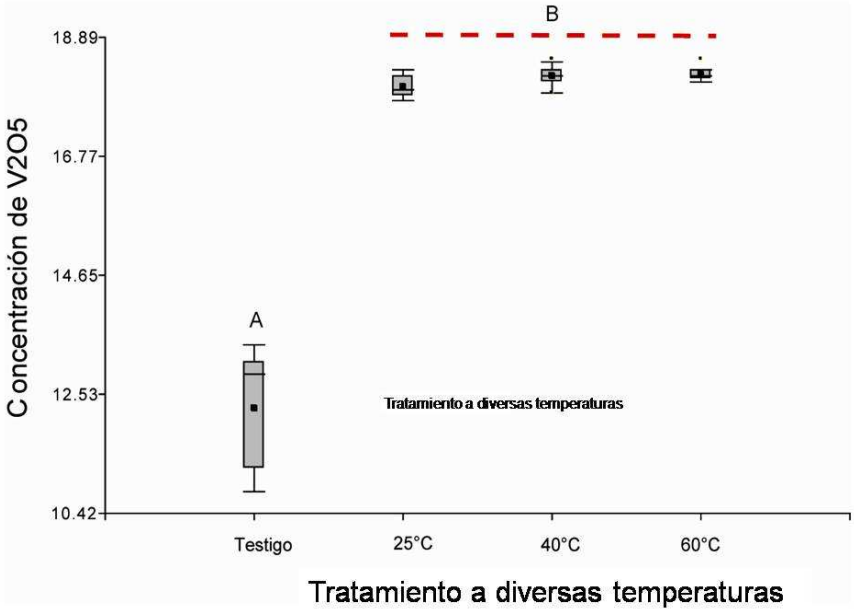

Figura 9.- Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 50% ($F_{(3,79)=}$1765.11; p=<0.0001). Letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

A pesar de que visualmente se observan diferencias entre los valores promedio de los tiempos de exposición a diferentes temperaturas, el análisis de varianza no encuentra que estas medias tengan diferencias significativas (Figura 10).

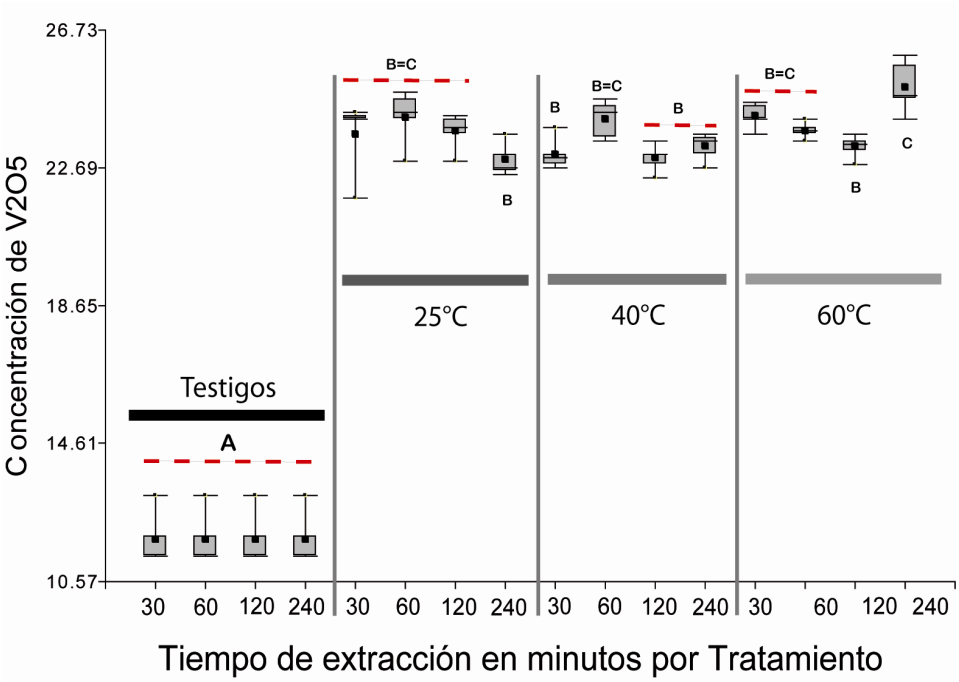

Figura 10.- Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido sulfúrico al 50%. ($F_{(3,79)=}$; p=<0.096). Línea punteada indica medias iguales y letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

e) Ácido clorhídrico (50%)

De manera general a un alfa de 0.05 se encontraron diferencias significativas entre los tratamientos, lo que significa que existen diferencias significativas en los

valores promedio de pentóxido de vanadio al ser extraído con ácido sulfúrico (al 20%) a diferentes niveles de temperatura (Figura 11). Dentro de este experimento el tratamiento Testigo difiere con el resto y solo las medias de los tratamientos a 25 y 40 ^{o}C son iguales y mayores a los demás.

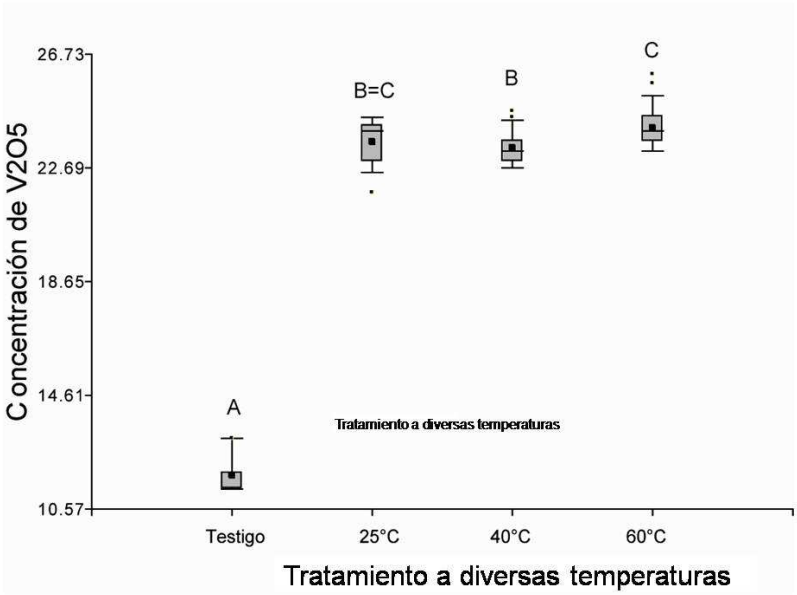

Figura 11.- Medidas de dispersión en las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento obtenidas a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 50% ($F_{(3,80)=}$ 1863.98; p=<0.0001). Línea punteada indica medias iguales y letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

A pesar de que visualmente se observan diferencias entre los valores promedio de los tiempos de exposición a diferentes temperaturas, el análisis de varianza no encuentra que estas medias tengan diferencias significativas (Figura 12). Solo los

valores promedios de extracción del tratamiento a 60 ℃ lucen ligeramente mas bajos que el resto de las medias experimentales.

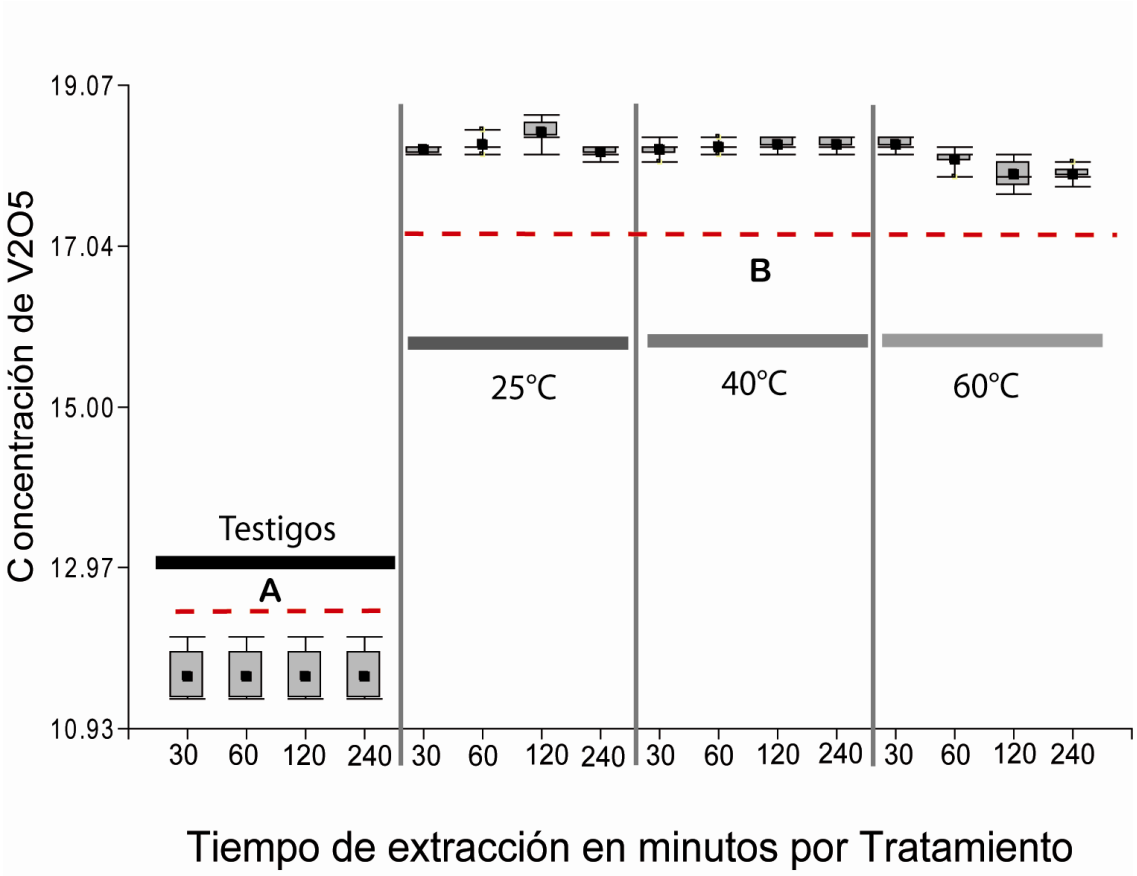

Figura 12.- Diagrama de caja de las concentraciones promedio de pentóxido de vanadio por tratamiento y exposición en minutos a partir de una concentración de ácido clorhídrico al 50%. ($F_{(3,80)}$=0.62; p=<0.6105). Línea punteada indica medias iguales y letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0.05).

VI.- DISCUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos, la extracción del pentóxido de vanadio con ácido sulfúrico al 20% (Cuadro 1) se obtienen concentraciones mayores para los tiempos de exposición de 60, 120 y 240 minutos en el tratamiento a 25℃ y 30, 120 y 240 minutos para el tratamiento a 60 ℃, coincidiendo Valbuena y colaboradores (2000) y con Piña y colaboradores (2004) que indica que la condición óptima para la recuperación del vanadio fue de ácido sulfúrico al 20%, temperatura de 50℃ y 6 horas de contacto. Sin embargo los valores promedio obtenidos con un tiempo de contacto de 60 minutos son iguales a los obtenidos con un tiempo de contacto de 240 minutos (23.4% de pentóxido de vanadio).

De acuerdo a los resultados obtenidos, la extracción del pentóxido de vanadio con ácido clorhídrico al 50% fue donde se obtuvo la concentración máxima, sin embargo se encuentra que existe diferencias significativas en los valores promedio de pentóxido de vanadio al ser extraído con ácido clorhídrico al 20% a diferentes niveles de temperaturas, sin que su vez en el análisis de varianza de los valores promedios existan diferencias. Caso contrario a lo que indica Piña que señala la temperatura de 50℃ como la óptima.

El porcentaje de recuperación de pentóxido de vanadio obtenido en este estudio fue de **23.1% con el tratamiento con ácido sulfúrico al 20% lo que representa**

un incremento del 99.48%, y un valor promedio con ácido clorhídrico en las diversas concentraciones (20, 30 y 50%) **de 18.03% lo que representa un incremento del 55.70%, el obtenido por** Akita *et al.,* fue de 78% como cristales de metavanadato de amonio, haciendo uso de cloruro de amonio en un primer paso, carbonato de sodio en un segundo paso, concentrando el solvente de extracción con tri-n-octil-amina, el porcentaje de recuperación obtenido por Piña fue de 79% con ácido sulfúrico al 20%, 87% con ácido nítrico al 20% y 100 %con ácido clorhídrico al 20%.

A diferencia de los estudios realizados por Akita y colaboradores en el año 1995 y Piña en el año 2004 quienes realizaron sus investigaciones directamente con cenizas de la combustión de combustibles pesados (bunker C No. 6), el presente trabajo se realizó de lodos provenientes de neutralización de diversos efluentes químicos tales como regeneración de resinas de lechos mixto y pulidores de condensado, y limpieza de canastas de precalentadores de aire, siendo este último efluente el que proporciona el mayor porcentaje de ceniza que contiene el pentóxido de vanadio (CFE, 2012).

VI.1- FACTIBILIDAD TÉCNICA ECONÓMICA

VI.1.1 Consideraciones para efectuar el análisis técnico económico

Para efecto del análisis de factibilidad económica se realizaron las siguientes consideraciones:

a) La central termoeléctrica cuenta con el personal técnico competente para efectuar las actividades para efectuar el tratamiento de los lodos.

b) Las instalaciones para realizar el tratamiento de lodos tales como:

- Fosa de neutralización con dos secciones:
- Una sección se puede utilizar para el tratamiento de lodos: Inyección de ácido sulfúrico, recirculación de lodos y sedimentación de lodos para la separación del ácido sulfúrico.
- La segunda sección se puede utilizar para recuperación de ácido sulfúrico trabajado y previo análisis este ácido se puede utilizar para tratar una segunda carga de lodos.
- Tanque de ácido sulfúrico al 98% de concentración.
- Líneas para recirculación de los lodos que permita su homogenización.

- Bombas para recirculación de los lodos (una en servicio y la segunda de reserva).
- Tanque de hidróxido de sodio al 50% de concentración.

c) Una producción de lodo de dos mil ochocientas toneladas por año con una concentración superior al 20% una vez tratado con ácido sulfúrico.

d) La concentración de ácido sulfúrico para el tratamiento de los lodos recomendada es del 20%.

e) De acuerdo a una propuesta de la compañía Vmex el valor de venta para el lodo con una concentración en el rango del 20% al 30% puede ser de quinientos dólares la tonelada y un precio del dólar de doce pesos mexicanos.

f) Realizar el tratamiento con ácido sulfúrico cuatro veces al año, tratando cada vez un aproximado de setecientas toneladas.

g) Un volumen de ácido sulfúrico de doscientas treinta y tres toneladas por cada setecientas toneladas de lodo.

h) Un costo de dos mil ochocientos pesos por tonelada de ácido sulfúrico.

i) Un costo de diez mil pesos por consumo de energía eléctrica durante cada tratamiento.

j) Un costo aproximado de trescientos ocho mil pesos al año por los gastos de operación durante el tratamiento de los lodos que incluyen gastos de supervisión, operación del sistema de neutralización con el cual se hará el tratamiento de los lodos (Cuadro 9).

Cuadro 9.- Capital de trabajo por la venta de lodos en la Central Termoeléctrica Presidente Adolfo López Mateos

CONCEPTO	Meses												TOTAL
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
INGRESOS	**4,200.00**	**0.00**	**0.00**	**4,200.00**	**0.00**	**0.00**	**4,200.00**	**0.00**	**0.00**	**4,200.00**	**0.00**	**0.00**	16,800.00
Ventas	4,200	-	-	4,200	-	-	4,200	-	-	4,200	-	-	16,800.00
Otros ingresos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00
EGRESOS	**680.10**	**120.00**	**0.00**	**680.10**	**0.00**	**0.00**	**680.10**	**120.00**	**0.00**	**680.10**	**0.00**	**0.00**	2,960.40
Costos de producción	**663.10**	**0.00**	**0.00**	**663.10**	**0.00**	**0.00**	**663.10**	**0.00**	**0.00**	**663.10**	**0.00**	**0.00**	2,652.40
Mano de obra													0.00
Materia prima	653			653			653			653			2,612.40
Insumos													0.00
Insumos aux.													0.00
Servicios	10			10			10			10			40.00
Otros													0.00
Gastos de operación	**17.00**	**120.00**	**0.00**	**17.00**	**0.00**	**0.00**	**17.00**	**120.00**	**0.00**	**17.00**	**0.00**	**0.00**	308.00

Gtos. de admón.	5			5			5			5			20.00
Gtos. de venta	7			7			7			7			28.00
Servicios aux.	5			5			5			5			20.00
Mantenimiento		20						20					40.00
Seguros													0.00
Impuestos													0.00
Obligaciones													0.00
Otros													0.00
Mantenimiento de instalaciones		100						100					200.00
FLUJO DE EFECTIVO	**3,519.90**	**-120.00**	**0.00**	**3,519.90**	**0.00**	**0.00**	**3,519.90**	**-120.00**	**0.00**	**3,519.90**	**0.00**	**0.00**	
FLUJO ACUMULADO	**3,519.90**	**3,519.90**	**3,399.90**	**3,399.90**	**6,919.80**	**6,919.80**	**6,919.80**	**10,439.70**	**10,319.70**	**10,319.70**	**13,839.60**	**13,839.60**	

VII.- CONCLUSIONES

De los tratamientos efectuados podemos concluir que el tratamiento con ácido sulfúrico en las diversas concentraciones (20, 30 y 50%) es el más conveniente al obtener un incremento en la concentración promedio del pentóxido de vanadio de 23.24 % que comparado con el promedio de todos los lotes de lodo sin tratamiento (Testigos) de 11.58% se incrementa en un 100.69%.

Se obtuvo una concentración promedio de pentóxido de vanadio de 23.1% en el tratamiento con ácido sulfúrico al 20% lo que representa un incremento del 99.48% comparado con la concentración promedio de los Testigos.

El tratamiento de los lodos con ácido sulfúrico al 20% de concentración es técnicamente y económicamente solvente ya que como se explicó anteriormente, la central termoeléctrica cuenta con el personal técnico competente para desarrollar la actividad y las instalaciones para el tratamiento de los lodos. Así también podemos apreciar en el Cuadro 9 que se puede obtener un flujo acumulado en el año de trece millones ochocientos treinta y nueve mil seiscientos pesos por lo que se concluye que puede ser factible y conveniente el tratamiento de los lodos con ácido sulfúrico al 20% (previa prueba a nivel industrial).

No se realizo análisis costo beneficio para el tratamiento con ácido clorhídrico ya que no se obtuvo un valor mayor al 20% de concentración de pentóxido de vanadio, valor a partir del cual se incrementa el valor de venta de los lodos.

VII.1- APLICACIONES PRÁCTICAS.

Es factible llevar cabo el tratamiento de los lodos de la fosa de neutralización de una central termoeléctrica que queme combustóleo como combustible y que realice la práctica de lavado de los precalentadores de aire regenerativo.

Este tratamiento se puede realizar haciendo uso de ácido sulfúrico con una concentración del 20% con la finalidad de incrementar la concentración del pentóxido de vanadio. La dosificación de ácido sulfúrico a los lodos de la fosa de neutralización se hará a una de las dos secciones de la fosa de neutralización desde el tanque de almacenamiento de ácido sulfúrico al 98%, diluyéndolo con agua, para posteriormente recircular los lodos con la bomba de la fosa de neutralización, se dejarán los lodos en reposo y posteriormente se retirara el ácido sobrenadante hacia la otra sección de la fosa, pudiendo reutilizar este ácido sulfúrico previa caracterización para determinar su concentración.

El efectuar este tratamiento permite los siguientes beneficios:

- Favorecer el reciclaje de un residuo considerado como de manejo especial.

- Incrementar la concentración de pentóxido de vanadio, incrementando el valor de venta de los lodos de la fosa de neutralización.

- Disminuir costo de flete para el comprador al incrementar la concentración de pentóxido de vanadio en aproximadamente un millón cuatrocientos mil pesos al año.

- Continuar con el cumplimiento de los Instrumentos Jurídicos Ambientales tanto Federales como Estatales (Leyes, Reglamentos y Normas Oficiales Mexicanas, Manifiestos de Entrega, Transporte y Recepción, Autorizaciones de Transporte y Exportación, entre otros.

- Disminuir la concentración de metales en las descarga de aguas residuales de la central con la consabida reducción del posible impacto ambiental ocasionado al disminuir la concentración de metales en las aguas residuales de la central.

- Incrementar el valor de venta de los lodos de ochocientos pesos por tonelada a un valor de aproximadamente de seis mil pesos por tonelada al obtener una concentración superior al 20% de pentóxido de vanadio

VIII.- BIBLIOGRAFÍA

1) Abbasi S. 1998. Water quality criteria for vanadium with reference to impact studies on the freshwater. Vanadium in the environment. Part 1: Chemistry and biochemistry. Ed. John Wiley & Sons, New York, NY. 125–130.

2) Abdulrahman W., Adel A., Mohamedalkhaled A. 2010. Sulfuric acid baking and leaching of spent sulfuric acid catalyst. Periodica Polytechnica. Chemical Engineering. 55 (1): 31-34

3) Abon, Michel; Volta, Jean-Claude (1997). «Vanadium phosphorus oxides for n-butane oxidation to maleic anhydride». *Applied Catalysis A: General* **157**: 173–193. doi:10.1016/S0926-860X(97)00016-1.

4) Ahmed M, Banerjee A (1995) Non-extractive spectrophotometric determination of vanadium in alloys and environmental, biological and soil samples using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline. Analyst, 120:2019–2023.

5) Akita S., Maeda T., Takeuchi H. 1995: Recovery of Vanadium and Nickel in Fly Ash from Heavy Oil. J. Chem. Tech. Biotechnol. , pages 310-345.

6) Alloway B.J. 1990. Soil processes and the behavior of metals. Heavy metals in soils. Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, NY. 7-18.

7) i L.M., Álvarez B.L. y Roldán E.R. 1993. Cytogenetic and teratogenic effects of vanadium pentóxido on mice. Med. Sci. Res. **21**: 711-713

8) Altamirano-Lozano M.A. y Álvarez-Barrera L. 1996. Genotoxic and reprotoxic effects of vanadium and lithium. *Metal Ions in Biology and Medicine* John Libbey Eurotex, París. **4:** 423-425.

9) Álvarez E., Mochon M., Sanchez C. y Rodríguez M. 2002. Heavy metals extractable form in sludge from wastewater treatment plants. Chemosphere **47**: 765-775.

10)(AMG Vanadium, Inc) 2011. Aplicaciones del vanadio. Página electrónica (http://www.metallurgvanadium.com/vanadiumpage.html).

11)Arbouine M. 1990. The determination of vanadium in urine and its application to the biological monitoring of occupationally exposed workers. Health and Safety Executive. Research Reports IR/L/TM/90/01 e IR/L/TM/90/020.

12) Babcock Hitachi, 1989. Manual de operación de los generadores de vapor unidades 1 y 2 de la Central Termoeléctrica Adolfo López Mateos de la Comisión Federal de Electricidad.

13) Betinelli M., Baroni V. y Pastorelli N. 1987. Analysis of coal fly ash and environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission espectrometry. Comparison of different descomposition procedures. Analy. Atomic Specto**. 2**: 485-489.

14) Biblioteca sobre ingeniería energética 2009. Introducción a los generadores de vapor. Página electrónica (http://es.libros.redsauce.net/index.php?folderID=3).

15) Chi-Ying H. *et al.,* 2004*.* Toxicity of the 13 priority pollutant metals to Vibrio fisheri in the Microtox ® chronic toxicity test. The Science of the Total Environment **320 (2004):** 37–50.

16) Chichester D. y Landsberger S. 1996. Determination of the leaching dynamics of metal from municipal solid waste incinerator fly ash using a column test. J.Air Waste Manag. Asssoc. **46**: 643-649.

17) Comisión Federal de Electricidad, 2012. Procedimiento de operación de la fosa de neutralización de la central termoeléctrica Pdte. Adolfo López Mateos.

18) Comisión Federal de Electricidad, Laboratorio de Pruebas de Equipos y Materiales. 2012. Ensayos de evaluación de emisiones de los generadores de vapor de la central termoeléctrica Pdte. Adolfo López Mateos.

19) Comisión Federal de Electricidad, Laboratorio de Pruebas de Equipos y Materiales. 2011. Análisis fisicoquímicos de los lodos de la fosa de neutralización de la central termoeléctrica Pdte. Adolfo López Mateos.

20) Costigan M, Cary R., Dobson S. 2001. Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds. World Health Organization, Geneva.Document 29.

21) Crans D, Amin S, Keramidas A 1998. Chemistry of relevance to vanadium in the environment. Vanadium in the environment Part 1: Chemistry and biochemistry. Ed. John Wiley & Sons, New York, NY. 73–96.

22) Dai S, Vera E, McNeill J. 1995. Lack of haematological effects of oral vanadium treatment in rats. Pharmacology and toxicology, **76**: 263–268.

23) Balzarini M.G., Gonzalez L., Tablada M., Casanoves F., Di Rienzo J.A., Robledo C.W.(2008). *Manual del Usuario*, Editorial Brujas, Córdoba, Argentina.

24) Eriksen, K. M.; Karydis, D. A.; Boghosian, S.; Fehrmann, R. (1995). «Deactivation and Compound Formation in Sulfuric-Acid Catalysts and Model Systems». *Journal of Catalysis* **CAL.**

25) Fernández A., Pérez B., Fernández E. y Falqué E. 2000.Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. Analyst. **125**: 1353-357.

26) Fernández M., González J., Gutierrez R., Milán J. y Romo C. 1998. Tendencias tecnológicas en los procesos de combustión en la generación de electricidad. Boletin IIE 22 (3): 103-108.

27) Fuentes A., Lloréns M., Sáez J., Soler A., Aguilar M., Ortuño J. y Meseguer V. 2004. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludge. Chemosphere, **54**: 1039-1047.

28) García-Rodríguez, J. F. 1998. Combustión de gotas de combustóleos mexicanos con alto contenido de asfáltenos. Boletin IIE. 22 (3): 1-8.

29) García Graciela Beatriz (2006). El vanadio, un elemento ambiguo. Acta Toxicológica Argentina 14 (2): 32-36

30) García C. 2003. Reutilización de cenizas en centrales térmicas. Ambient **23**: 43-46.

31) González E., Tornero, M. Angeles Y. 2009. Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. Rev. Int. Contam. Ambient. **25 (1):** 15-22.

32) Grupta C., Kirshnamurthy N. 1992. Extractive Metallurgy of Vanadium. Process Metallurgy Series **8**.

33) Habashi F. 1980. Principles of extractive metallurgy, vol. 1. Ed Gordon and Breach, New York.

34) Habashi F. 1980. Principles of extractive metallurgy, vol. 1. Ed Gordon and Breach, New York.

35) Howden group ltd 2012. Precalentadores de aire. Página electrónica (http://www.howden.com/es/products/heatexchangers/airpreheaters/default.htm).

36) Juang Ruey-Shin y Wang Shiow-Wen 2000. Metal recovery and EDTA recycling from simulated washing effluents of metal- contaminated soils. Wat. Res. 34 (15): 3795-3803.

37) Juan-García D., Lozano-Blanco L.J. y Mulero-Vivancos L.D. Leaching of vanadium from sulphuric acid manufacture spent catalysts. Metalurgia 27 (2001): 18-23.

38) Khalid M., Safa K. 2010. Study on Vanadium Recovery from Spent Catalyst Used in the Manufacture of Sulfuric Acid. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering 11 (2): 49-54.

39) Kiekens L. 1990. Zinc. *Heavy metals in soils* Ed.. John Wiley & Sons, Nueva York, NY. 267-272.

40) Lide, David R. (2004). «vanadium». *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press. 4–34. ISBN 9780849304859

41) Milleron, N, 1983. Vanadium and Vanadium Alloys, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Wiley and Sons, New York. 676-680.

42) Mohammad A. Al-Ghouti, Yahya S. Al-Degs “Extraction and separation of vanadium and nickel from fly ash produced in heavy fuel power plants, Chemical Engineering Journal.

43) Mugica V., Amador M. A., Miguel Torres y Figueroa J.J. 2003. Mercurio y metales tóxicos en cenizas provenientes de procesos de combustión e incineración. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 19 (2):

44) Norman N.; Earnshaw A. 1984. Chemistry of the Elements. Ed. Pergamon Press. 1140, 1144. ISBN 0-08-0220568

45) Nriagu J. 1998. Vanadium in the environment, part 2: Health effects. Ed. John Wiley and sons, New York, N.Y.

46) O´Neill P. (1993). *Environmental Chemistry*. Chapman and Hall, Nueva York, 2a. ed.: 209-214.

47) Pérez B., Lavilla I. y Bendicho C. 1996. Analytical assessment of two sequential extraction schemes for metal partitioning in sewage sludge. Analyst **121**, 681-688.

48) Perry, Robert H. 1986 *Biblioteca del ingeniero químico*. Segunda Edición. McGraw-Hill. Pub., México.

49) Pla-Duporté, M. 2004. Efectos de los gases producto de la combustión de los generadores de vapor. Energética XXV (1): 18-30.

50) Piña L. Dorante E., García C., González J., Martínez J. 2004. Operational Variable Effects on heavy metals acid leaching present in fly ash. Revista Técnica de Ingeniería, Universidad de Zulia 27 (1):33-40.

51) Rosas Rodríguez H. 2000. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Universidad Politécnica de Cataluña.

52) Rodríguez-Mercado J. J. y Altamirano-Lozano M. A: 2006. Vanadio: contaminación, metabolismo y genotoxicidad. Contaminación ambiental 22 (4): 173-189.

53) Scancar J., Milacic R., Strazar M. y Burica O. 2000. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. Sci. Total Environ. **250**: 9-19.

54)(Secretaría de energía) 2012. Prospectiva del sector eléctrico 2010-2025. Página electrónica. (http:///www.sener.gob.mx/res/1825/sector_electrico.pdf).

55)Tokalioglu S., Kartal S. y Elci L. 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absortion spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. Anal. Chim. Acta **413**: 33-40.

56)Tsygankova M.V., Bukin V.I., Smirnova A. G. yReznik A. M. 2011. The recovery of vanadium from ash obtained during the combustion of fuel oil at thermal power stations. Russian Journal of non ferrous metals. 52 (1): 21-26.

57)Tudares C. y Villalobos H. 1998. Determination of Vanadium concentration in foods produced on the Eastern Coast of Lake Maracaibo. Invest Clin **39 (1)**: 29-38.

58)Umaña J. 2002.- Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón. Tesina de Ingeniería Minera y Recursos Naturales en la Universidad Politécnica de Cataluña

59) Valbuena E., Velázquez A.: “Recuperación del Vanadio por lixiviación ácida de las cenizas del Fuel Oil”. Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería. La Universidad del Zulia. Octubre, 2000.

60) Vulkan R., Mingelgrin U., Ben-Asher J. y Frenkel H. 2002. Copper and zinc speciation in the solution of a Soil–Sludge Mixture. J. Environ. Qual. **31**: 193-203.

61) Zhongwei Z. et al., 2010. Recovery and purification of molybdenum from Ni–Mo ore by direct air oxidation in alkaline solution. Hydrometallurgy. **103**. 68–73

62) Zhou L. y Wong J. 2001. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. J. Environ. Qual. **30**: 878-883