

## TRATAMIENTO DE RESIDUOS Y EFLUENTES DEL PROCESAMIENTO DE LOS NÓDULOS MARINOS

***Aurora María Moreno Daudinot, Ciro Sam Palanco, Bernardo Rosales Bárzaga***

*Centro de Investigaciones del Níquel (CEINNIQ), Carretera a Pta. Gorda, Km 6, Yagrumaje, Moa, Holguín, Cuba, E-mail: [amoreno@cil.moa.minbas.cu](mailto:amoreno@cil.moa.minbas.cu)*

### RESUMEN

La tecnología cubana de procesamiento de los nódulos marinos que incluye la preparación de pulpa de nódulos marinos, la lixiviación de esta con ácido sulfúrico en presencia de melaza de la caña de azúcar como reactivo reductor, obtención y refinación del concentrado de sulfuros de níquel, cobalto, zinc y cobre, obtención y calcinación del concentrado de óxihidróxido de manganeso.

De la lixiviación de los nódulos marinos se obtiene un residuo que fundamentalmente contiene en g/L:

Fe	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
6,74	42,46	0,49	13,02	16,27

Por otro lado, de la precipitación del manganeso se obtiene un efluente que contiene fundamentalmente sulfato de magnesio. La concentración en este licor de desecho se encuentra entre 50 y 70 g/L de sulfato de magnesio. Se persigue como objetivo general la caracterización de los residuos y efluentes de la tecnología así como su aprovechamiento en otros procesos.

Partiendo de la caracterización se plantean hipótesis para el aprovechamiento del residuo y el efluente de la tecnología de procesamiento de los nódulos marinos y se obtiene que:

Se define que el residuo de la lixiviación de NM es apropiado para la industria del vidrio y que el efluente de sulfato de magnesio debido a su elevada concentración puede ser obtenido como sal sólida y soluble de grado agrícola, grado alimentario o grado farmacéutico, para su comercialización y uso.

### ABSTRACT

The Cuban technology of processing of marine nodules (NM) includes the pulp preparation of marine nodules, the lixiviation of this with sulfuric acid in the presence of molasses of sugar cane like reducer reactive, obtaining and refining of the sulfide's concentrate of: nickel, cobalt, zinc and copper; obtaining and calcination of concentrated manganese oxihydroxide's.

A residue is obtained of the lixiviation of marine nodules that fundamentally contains in g/L:

Fe	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
6,74	42,46	0,49	13,02	16,27

On the other hand, an effluent that fundamentally contains magnesium sulfate is obtained of the precipitation of manganese. This waste liquor have among 50 and 70 g/L of magnesium.

The characterization of residue and technology's effluent as well as his use in another processes are chase like general objective.

Starting of characterization, hypothesis for the use of the residue and effluent of the technology of processing of marine nodules come into question and is obtained than: The fact that the residue of NM's lixiviation is appropriate for the industry of the glass and the sulfate of magnesium's effluent due to his high concentration can be obtained like solid and soluble salt of agricultural grade, alimentary grade or pharmaceutical grade, for his commercialization and use.

### INTRODUCCIÓN

Los límites objetivos que tiene la naturaleza son temas de gran preocupación mundial en los últimos tiempos. Históricamente los residuos se depositan en vertederos, ríos y mares, pero es un hecho que

deben ser tratados adecuadamente si se quiere disminuir sus efectos negativos. Por otro lado el empobrecimiento y agotamiento de los recursos minerales en la tierra es un desafío para la metalurgia extractiva.

Los mares contienen riquezas considerables e inexploradas que son de difícil acceso y están distribuidas diversamente. En las aguas profundas, entre los 1000 y 5 000 m, existen los nódulos marinos polimetálicos, sulfuros polimetálicos, costras ricas en cobalto y sedimentos metalíferos. Entre estos minerales los nódulos de manganeso son los más atractivos, tanto por su cantidad como por el contenido de metales. Los nódulos de manganeso son minerales oxidados que contienen apreciables cantidades de manganeso, níquel, cobalto y cobre, muy superior a la existente en los yacimientos de la corteza terrestre. Los pronósticos indican que este mineral será procesado en el futuro.

Cuba se encuentra entre los países involucrados en las investigaciones para desarrollar tecnologías integrales de procesamiento de los nódulos marinos polimetálicos. La tecnología desarrollada en el CEDINIQ para el procesamiento de los nódulos marinos se obtiene un residuo y un efluente. El objetivo de este trabajo es definir el posible tratamiento del residuo, para evitar su disposición e incremento de los volúmenes de residuos que se generan y procesar el efluente hasta la obtención de productos y/o reducir la carga contaminante de los efluentes hasta valores admisibles para cumplir así con las exigencias de las nuevas políticas medioambientales en cuanto a la preservación del medio ambiente a través de la utilización de materias primas alternativas.

## Caracterización de los residuos y efluentes

Como resultado de la lixiviación de los nódulos marinos (NM) con ácido sulfúrico en presencia de un reactivo reductor (melaza de la caña de azúcar), se obtiene un residuo.

### Caracterización física del residuo de lixiviación de NM

Densidad Específica del Sólido:	2,6434	g/cm <sup>3</sup>
Densidad Aparente:	0,4072	g/cm <sup>3</sup>
Pérdidas por Ignición:	23,12	%

### Caracterización química

pH 3.94 u

Composición del residuo en %:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
9,34	0,2885	0,7115	0,055	0,005	0,0405	0,137	9,55
Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	SiO <sub>2</sub>	Sr	V
0,246	0,222	0,076	0,028	0,0385	33,68	0,108	0,0175
Zn	Na	K	S	C	P	PPI	SO <sub>4</sub> 2-
0,0425	0,4875	2,05	3,2	0,47	0,04	24,75	16,27

Por otro lado de la precipitación del manganeso se obtiene un efluente que contiene fundamentalmente sulfato de magnesio.

### Caracterización física

Densidad Específica del licor: 1,136 g/cm<sup>3</sup>

### Caracterización química

pH 7.77 u

Composición del residuo en g/L:

Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Mg	Mn
0.0000	0.0000	0,0042	0.0000	0.0006	60.00	0.2880

Se llevó a cabo un estudio acerca de los procesos de obtención de metales que podían asimilar los residuos como materia prima, así como otras alternativas de uso o disposición de estos y los efluentes.

### Opciones de tratamiento o disposición del residuo de lixiviación de NM

El análisis de los componentes del residuo de la lixiviación mostró que este incluye los principales componentes del cemento por lo que se considera que:

1. Aprovechamiento del residuo en la industria de la construcción
  - Primera hipótesis: Si los componentes del residuo de la lixiviación incluyen los principales componentes del cemento este puede ser utilizado como sustituto de una parte del cemento en los morteros de albañilería o en la fabricación de los bloques de hormigón.
  - Segunda hipótesis: Si los componentes del residuo incluyen los principales componentes de la arena y en los morteros solo varían los elementos que componen la mezcla, este puede ser utilizado como sustituto de una parte de la arena en morteros exteriores e interiores para muros portantes o no portantes donde se emplean 8 partes de arena.
  - Tercera hipótesis: Si en los cementos puzolánicos la presencia de los tres principales óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) es mayor del 70% y la suma de los óxidos del residuo es 75%, este puede ser molido finamente con hidróxido de calcio para formar compuestos con propiedades cementantes a temperatura ambiente al reaccionar químicamente con el agua.
2. Aprovechamiento del residuo en la industria del vidrio.
  - Evaluar la posibilidad de emplearlo como aluminosilicato para cerámicas y vidrios.

### Opciones de tratamiento del efluente del procesamiento de los NM

Se analizó la composición química de los efluentes y se consideró:

1. Emplear como sal sólida soluble de grado agrícola, grado alimentario o farmacéutico.

## Confirmación Experimental y análisis de hipótesis

### Residuo de lixiviación de NM

Se pueden establecer dos tipos básicos de cementos, de origen arcilloso: obtenidos a partir de arcilla y piedra caliza en proporción 1 a 4 aproximadamente y de origen puzolánico: la puzolana del cemento puede ser de origen orgánico o volcánico. La tabla 1 muestra la composición de los cementos tradicionales.

Tabla 1. Contenido en cementos tradicionales, residuo y arena en porcentajes

	Portland (%)	Aluminoso (%)	Residuo (%)	arena (%)
CaO	60 - 70	40,00	-	-
$\text{SiO}_2$	19 - 24	4,00	42,46	43,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4 - 7	50,00	13,02	40,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2 - 6	6,00	19,27	4,50
MgO	<5	-	0,49	4,10
total	≈100	100,00	75,24	91,60

El cemento desde el punto de vista químico se trata en general de una mezcla de silicatos y aluminatos de calcio, obtenidos a través del cocido de calcáreo, arcilla y arena. El cemento aluminoso está compuesto por: 60-70%  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , 10-15%  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . La presencia de sílice, tiene que ser menor al 6 %, porque el componente al que da origen, es decir el ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) tiene pocas propiedades hidrófilas.

El residuo es un polvo con elevado contenido de sílice; aunque pudiera ser empleado como aditivo en las mezclas para morteros su elevado contenido de sílice sería una limitante pues provocaría silicosis en los obreros de la construcción, enfermedad fibrósica-cardiovascular de carácter irreversible y considerada enfermedad profesional incapacitante por muchos países.

Los cementos puzolánicos son la mezcla en molino de bolas hasta polvo fino de hidrato de cal y puzolana, con una proporción promedio de 70% de puzolana y 30% de cal. Las puzolanas son materiales silíceos o aluminosilíceos los cuales por sí solos poseen poco o ningún valor cementante, pero cuando se han dividido finamente y están en presencia de agua reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes. Se prefiere puzolanas con composición química tal que la presencia de los tres principales óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sea mayor del 70%.

La posibilidad de aprovechamiento del residuo en la industria del vidrio se basa en que los aluminosilicatos son la base de muchas cerámicas y vidrios. El manganeso permite eliminar los efectos de pequeñas cantidades de hierro que producen tonos verdes y pardos, o el efecto de otras impurezas que afectan al color del vidrio.

## **Análisis de las opciones propuestas para los efluentes**

### ***Efluente del procesamiento de los NM***

El sulfato de magnesio es corrector de la deficiencia de magnesio en suelos de papas, rosas, y tomates, se emplea como Laxante, como Gel para heridas y áreas adoloridas. Broncodilatador para la prevención de crisis convulsivas (eclampsia) y como saborizante en bebidas caseras (ácido – amargo).

## **RESULTADOS**

### ***Análisis de la primera hipótesis de utilización del residuo de NM***

Existen cinco tipos de morteros de albañilería, se diferencian en las cantidades a añadir de arena e hidrato de cal, que varían desde 8 partes hasta 2.5 para arena y desde 2 hasta 0.5 para hidrato de cal. La proporción de cemento invariable en los diferentes morteros, solo varía los elementos que componen la mezcla y siempre respecto a la masa del cemento. Resistencia de los morteros en estado endurecido a la flexión y la compresión aumenta con el incremento del contenido de cemento y disminuye con el aumento de la cal, arena, agua y contenido de aire. Por lo que se descarta la primera hipótesis.

### ***Análisis de la segunda hipótesis de utilización del residuo de NM***

Las arenas de granos gruesos dan, morteros más resistentes que las finas. El residuo es un polvo con elevado contenido de sílice, por lo que independientemente de su composición la presencia del residuo debilitaría los morteros y provocaría silicosis. Por lo que se descarta la segunda hipótesis.

### ***Análisis de la tercera hipótesis de utilización del residuo de NM***

A escala de laboratorio se realizó la evaluación de la tercera hipótesis: Se mezcló y molió 70% de residuo y 30% de cal, del mismo modo que se preparan los cementos puzolánicos. Se añadió agua según las proporciones empleadas para cementos. Se aplicó la mezcla para resanar paredes. Transcurrida una hora, se obtuvo un mortero seco y quebradizo, los pedazos quebrados se deshacen en polvo. Por lo que se descarta la tercera hipótesis.

Se sugiere valorar el residuo analizado para su empleo en la producción de cemento propiamente dicho y en la fusión de ladrillos refractarios.

### **Análisis de la posibilidad de aprovechamiento del residuo de NM en la industria del vidrio**

El vidrio de aluminosílice contiene un 20% de óxido de aluminio y pequeñas cantidades de óxido de calcio, óxido de magnesio y óxido bórico.

Si los componentes fundamentales del residuo son sílice y alúmina este puede ser empleado como materia prima en las mezclas para la obtención del vidrio.

### **Efluente del procesamiento de los NM**

No se considera como una opción el vertido del sulfato de magnesio debido a que es una solución de elevada concentración de la que puede ser recuperado el sulfato de magnesio que tiene usos diversos. El sulfato de sodio sólido altamente soluble se puede obtener desde el efluente en autoclave a elevadas temperaturas y presión o por evaporación - cristalización a presión atmosférica de grado agrícola, grado alimentario o grado farmacéutico, como sal sólida y soluble de densidad: 2.65 g/cm<sup>3</sup>, con solubilidad en Agua: 25 g/100 mL (20°C) y punto de fusión: 1124°C.

## **CONCLUSIONES**

Independientemente de su composición la presencia del residuo en los morteros de albañilería tanto interiores como exteriores los debilitaría.

El empleo del residuo como aditivo debido a su elevado contenido de sílice provocaría silicosis, enfermedad profesional incapacitante.

La composición del residuo es apropiada para su aprovechamiento en la industria del vidrio.

El sulfato de magnesio debido a su elevada concentración puede ser obtenido como sal sólida y soluble de grado agrícola, grado alimentario o grado farmacéutico, para su comercialización y uso.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. Kirk, R., D. F. Othmer. Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo XIV. Revestimientos Industriales – Telurio y sus compuestos. Compuestos de Sodio. UTEHA. 1963.
2. McGarvey, F. X. and A. Siber. Removal and Recovery of Metals by Ion Exchange. Sybron Chemicals Incorporated. Birmingham, New Jersey. 23rd Annual Liberty Bell, Corrosion Course 4, 1985.
3. NORMA CUBANA NC 175: 2002. MORTEROS DE ALBAÑILERÍA. ESPECIFICACIONES (Masonry mortars. Specifications). ICS: 91.100.10. 1. Edición Marzo 2002. Oficina Nacional de Normalización (NC).
4. NORMA CUBANA NC 247: 2005. BLOQUES HUECOS DE HORMIGÓN. ESPECIFICACIONES (Hollow blocks of concrete—Specifications). ICS: 91.100.30; 91.060.10 1. Edición Junio 2005. Oficina Nacional de Normalización (NC).