

TECNOLOGÍA PARA EL PROCESAMIENTO DE LOS NÓDULOS MARINOS POLIMETÁLICOS

M. Pelegrín Rodríguez y A. Mosqueda Martínez
Centro de Investigaciones del Níquel, Moa, Cuba

La tecnología ácida constituye uno de los procedimientos más perspectivas para el procesamiento de los nódulos marinos polimetálicos. En dependencia de las condiciones de operación y de los reactivos utilizados se puede lograr una alta recuperación del Ni, Co, Cu, Zn y Mn o solamente del Ni, Co y Zn.

Teniendo en cuenta el alto costo que tendrá la futura empresa nodular, resulta de gran interés técnico - económico lograr el aprovechamiento integral de la materia prima en las instalaciones disponibles para elaborar minerales procedentes de la tierra firme.

La tecnología de la Fábrica de Moa, en la República de Cuba, que se utiliza para procesar las lateritas níquelíferas presenta una alta eficiencia operativa y tecnológica. Una parte importante de las instalaciones de esta industria pudiera ser adaptada para procesar los nódulos marinos polimetálicos y lograr una alta recuperación de los metales no ferrosos y del manganeso.

En este artículo se recoge de manera resumida los principales resultados de las investigaciones efectuadas a escala de laboratorio sobre el procesamiento de una muestra de nódulos marinos polimetálicos procedente del Océano Pacífico, según la tecnología diseñada para esta finalidad, que incluye la lixiviación ácida a presión atmosférica con dióxido de azufre y aire y en el tratamiento del licor resultante de este proceso (de acuerdo con las operaciones unitarias existente en la actualidad en la Fábrica de Moa para el tratamiento del licor de la lixiviación).

Palabras clave: *nódulos marinos polimetálicos, lixiviación, dióxido de azufre, sedimentación y lavado, precipitación de sulfuros, purificación, óxido de manganeso, agua amoniacal.*

The technology acid is one of the most prospective for the prosecution of marine polymetallic nodules. Depending on operating conditions and reagents used can achieve a high recovery of Ni, Co, Cu, Zn and Mn or only in the Ni, Co and Zn.

Taking into account the high cost that will nodular company's future, it is of great interest - achieving economic use of raw materials in the facilities available to produce minerals from the land.

The technology of the factory Moa, in the Republic of Cuba, which is used to process laterites níquelíferas presents a high operational efficiency and technology. An important part of the facilities of this industry could be adapted to process the marine polymetallic nodules and achieve a high recovery of non-ferrous metals and manganese.

This article contains a summary of the main findings of research conducted on laboratory-scale processing of a sample of marine polymetallic nodules from the Pacific Ocean, according to the technology designed for this purpose, which includes acid leaching at atmospheric pressure with sulfur dioxide and air and in the treatment of liquor resulting from this process (in accordance with the existing unit operations today in the factory Moa for the treatment of leaching liquor).

Key words: *marine polymetallic nodules, leaching, sulfur dioxide, sedimentation and washing, sulphide precipitation, purification, manganese oxide, ammonia water.*

Introducción

Los nódulos marinos polimetálicos son minerales oxidados de Mn, Ni, Co, Cu, Zn y otros metales, únicos en su tipo en la naturaleza, que yacen en los fondos profundos de los océanos. Los mismos son considerados y protegidos como "Patrimonio de la Humanidad" /1, 2/.

Según los pronósticos, en el futuro próximo las inversiones capitales para explotar los yacimientos oceánicos serán menores que las requeridas para explotar los yacimientos terrestres debido al agotamiento rápido de estos últimos y a las serias afectaciones que su explotación producen al medio ambiente /3, 4/.

La elaboración de medios técnicos altamente productivos para las operaciones submarinas y la elección de tecnologías óptimas para explorar, minar, transportar y procesar estos minerales, tendrán una influencia significativa en la efectividad de toda la empresa y en el precio de los metales.

Se estima que del total de gastos, el procesamiento metalúrgico requerirá del 40-50 % de las inversiones capitales y cerca del 65 % de los gastos de explotación /3, 4, 5/, por lo que deberá prestarse especial atención a aspectos tales como:

- La disminución de los gastos energéticos.
- El aumento del grado de extracción de los metales principales y secundarios.
- El aprovechamiento lo más integralmente posible la materia prima.
- La diversificación de la producción.
- La disminución de las inversiones capitales, fundamentalmente a través de la adaptación de las capacidades productivas existentes para el procesamiento de los yacimientos terrestres.
- El cumplimiento de las exigencias medioambientales.

La elección de la tecnología para el procesamiento de los nódulos marinos polimetálicos estará determinada, entre otros aspectos, por las características físico-químicas de estos minerales, la composición cuantitativa y cualitativa de los metales a recuperar, la racionalidad de los métodos a utilizar y la coyuntura del mercado.

En las investigaciones sobre el procesamiento de los nódulos marinos polimetálicos se han utilizado métodos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y combinados. Estas investigaciones sólo se han realizado a escala de laboratorio y, en algunos casos, a escala de planta piloto.

El mecanismo de la “liberación” de los elementos contenidos en estos minerales consiste principalmente en la ruptura del enrejado cristalino de los óxidos de manganeso mediante la reducción química del Mn⁺⁴. De esta manera los metales industrialmente valiosos como el Ni, Co, Cu y Zn quedan expuestos a la acción de los reactivos químicos utilizados.

Al comparar las distintas tecnologías estudiadas se ha establecido que las mayores ganancias

se obtendrán a partir de los productos de Ni y de Mn, siendo los métodos hidrometalúrgicos “ácidos” los que garantizan las mayores extracciones de estos metales /6/.

Existe una gran cantidad de trabajos dedicados a la lixiviación ácida (H₂SO₄) de estos minerales /7-12/.

Si se utiliza ácido sulfúrico en calidad de reactivo lixivante y condiciones normales de presión y temperatura, se puede extraer gran cantidad de Ni y Cu, y aproximadamente la mitad del Co, sin que se llegue a romper el enrejado cristalino de los minerales de manganeso (fase predominante en los nódulos marinos). Colateralmente se extrae Zn y metales del grupo de las tierras raras. Este proceso es lento y requiere de un alto consumo de ácido.

Los nódulos marinos polimetálicos también pueden lixiviarse en condiciones de altas presiones y temperaturas, de manera análoga al proceso que aplica la Fábrica de Moa para el tratamiento de las lateritas. Este es un proceso intensivo en el que se obtienen altas extracciones del Ni, Cu y Zn. Sin embargo, la recuperación de dos de los metales de mayor interés, el Mn y el Co, es inferior al 70 % /7, 13/. Bajo estas condiciones se puede incrementar la extracción del Ni, Co, Cu, Zn y Mn y disminuir la del hierro, sólo mediante la introducción de ciertos reactivos reductores /14/.

Por las razones expresadas anteriormente existe la necesidad de seleccionar una tecnología de lixiviación, y de tratamiento posterior de los licores, mediante la cual se puedan obtener altas extracciones de los metales no ferrosos y del manganeso y, al mismo tiempo, que resulte atractiva desde el punto de vista de los demás aspectos técnico-económicos, en la que la posible adaptación de la fábrica de Moa para este fin puede jugar un papel muy importante.

La lixiviación ácida de los nódulos marinos polimetálicos con dióxido de azufre garantiza los objetivos mencionados. Este es un reactivo relativamente barato que posee propiedades reductoras muy activas. Puede ser empleado en procesos que se desarrollen a presión atmosférica y a temperaturas ambientales o moderadas, tanto en forma directa o en forma de ácido sulfuroso (H₂SO₃).

Este gas no es lo suficientemente soluble en agua como para garantizar un proceso económico sin el suministro adicional del mismo durante la reacción.

La utilización del dióxido de azufre mezclado con aire fue estudiado por William S. Kane /13/ y S.B. Kanungo y R.P. Das /14/.

El proceso ofrece, entre otras, las siguientes ventajas:

- El dióxido de azufre, al reducir al Mn^{+4} contenido

en los nódulos marinos, rompe la estructura cristalina de estos y reacciona con los demás metales, formando los sulfatos solubles en agua.

- La presencia del exceso de oxígeno hace disminuir el consumo del gas reductor.
- El oxígeno ayuda a incrementar las extracciones de los metales de interés (Ni, Co, Cu, Zn y Mn) y a disminuir la extracción del hierro.
- El oxígeno ayuda a disminuir los compuestos no saturados de azufre resultantes de la lixiviación.

Desarrollo

El esquema tecnológico simplificado de la tecnología propuesta se muestra en la figura 1.

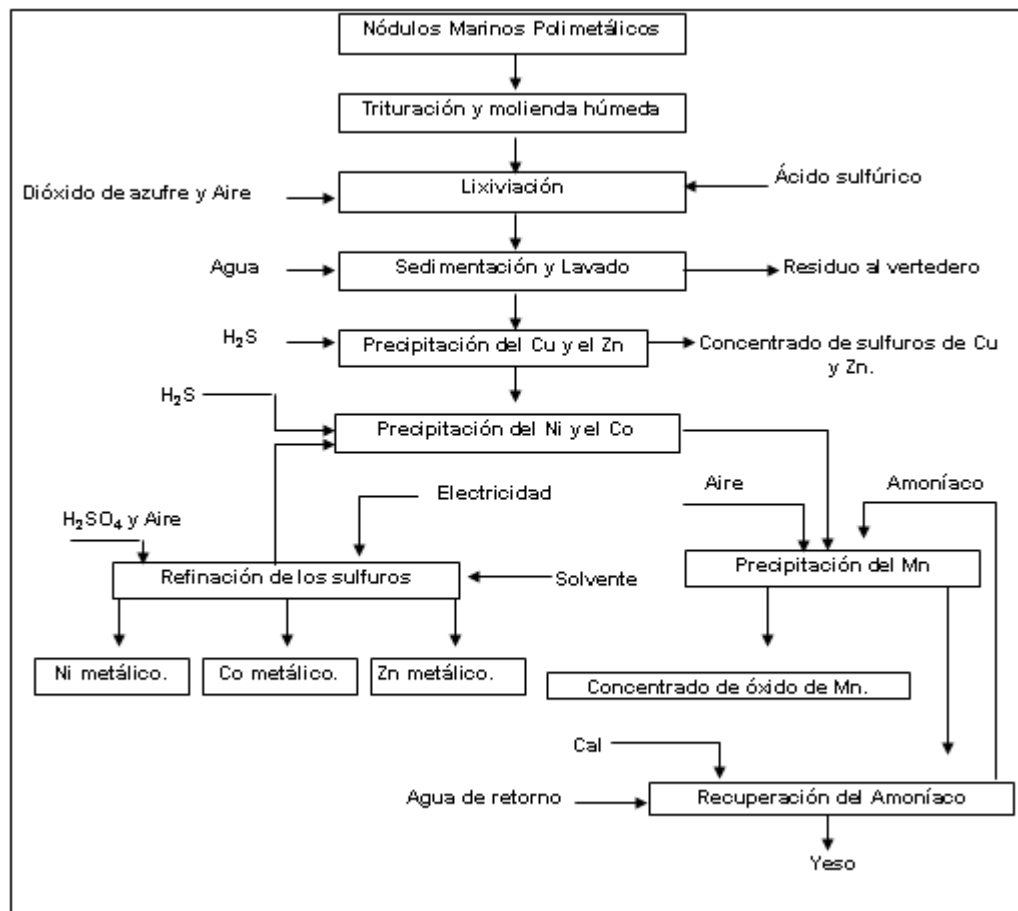


Fig. 1 Esquema tecnológico simplificado para el procesamiento de los nódulos marinos polimetálicos.

Preparación del mineral para la lixiviación

El tamaño de los granos de los nódulos marinos polimetálicos no permite su manipulación y procesamiento sin un previo proceso de desmenuzamiento. El 99 % del tamaño de los nódulos marinos de la muestra objeto de estudio oscilaba entre 4 y 40 mm. Por esta razón este material se sometió a un proceso de trituración y molienda húmeda.

Para el desmenuzamiento se utilizó un molino de bolas de laboratorio con la siguiente carga de bolas:

- 50 mm - - - - 30 %
- 40 mm - - - - 40 %
- 30 mm - - - - 30 %

El 74,24 % de la clase menor de 0,28 mm se obtuvieron al cabo de los cinco minutos, y para un coeficiente de llenado del molino de 40 %.

La cinética del proceso de molienda se muestra en las gráficas de la figura 2.

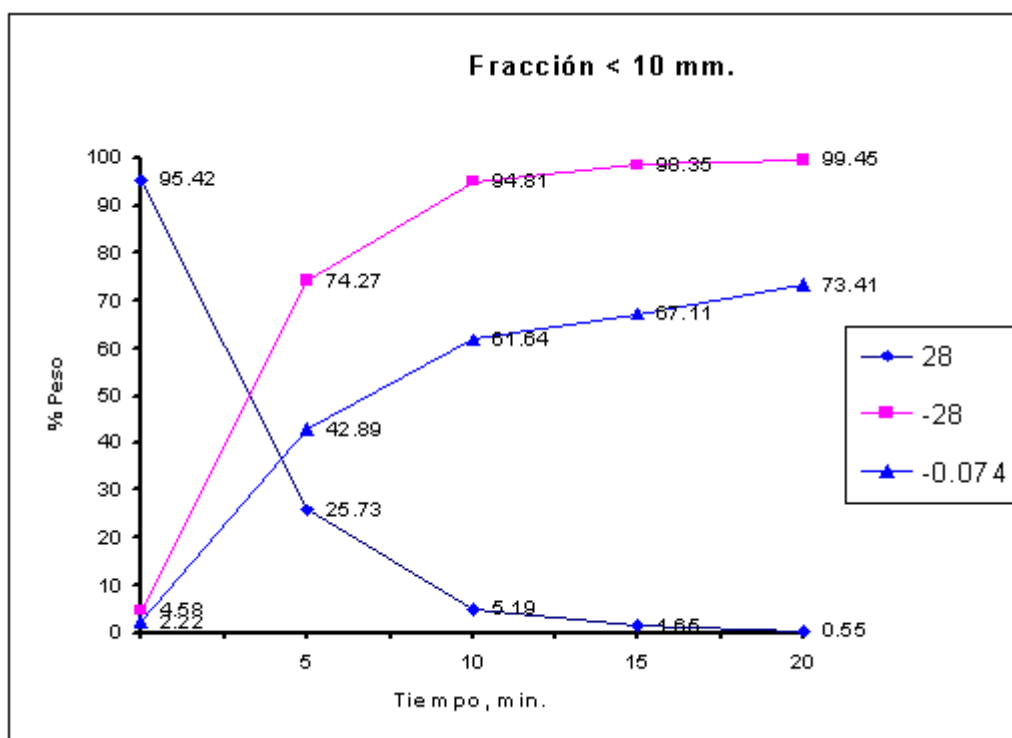


Fig. 2 Cinética de la molienda de la muestra de nódulos marinos polimetálicos.

Lixiviación ácida de los nódulos marinos con SO_2 y aire

Para que los metales de interés (Ni, Co, Cu, Zn y Mn) pasen a la solución de la lixiviación es necesario la presencia de un agente reductor fuerte, capaz de romper el enrejado cristalino de los minerales de manganeso. El dióxido de azufre es el mejor reactivo que se puede utilizar para esta finalidad.

Este gas se utilizó mezclado con el aire.

Una vez terminada la lixiviación se continuó la agitación, aunque con el suministro sólo del aire, con el objetivo de destilar el SO_2 residual contenido en la pulpa de la lixiviación. Este procedimiento es necesario, tanto desde el punto de vista técnico-económico como medioambiental.

La muestra de nódulos utilizada en el estudio de lixiviación-destilación tenía las siguientes características química y granulométrica (ver tablas 1 y 2).

Tabla 1
Composición química de la muestra de nódulos marinos

Composición, %.															
Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mn	Al	CaO	MgO	Na	K	Mo	SiO ₂	P	S	C
1,4	0,17	1,3	0,17	4,94	30,3	1,9	2,0	3,5	1,4	0,5	0,1	9,78	0,13	traza	0,07

Tabla 2
Composición granulométrica de la muestra de nódulos marinos

Fracción, mm	Contenido, %
+ 0,28	7,82
+ 0,149	20,50
+ 0,074	17,52
- 0,074	54,16

Las principales reacciones que tienen lugar durante este proceso son las siguientes:

MnO ₂ + SO ₂	→	MnSO ₄	(1)
2NiO + 2SO ₂ + O ₂	→	2NiSO ₄	(2)
2CuO + 2SO ₂ + O ₂	→	2CuSO ₄	(3)
2Co ₂ O ₃ + 4SO ₂ + O ₂	→	4CoSO ₄	(4)
6FeO(OH)	→	3Fe ₂ O ₃ + 3H ₂ O	(5)
SO ₂ + 1/2O ₂	→	SO ₃	(6)
SO ₃ + H ₂ O	→	H ₂ SO ₄	(7)
MeO + H ₂ SO ₄	→	MeSO ₄ + H ₂ O	(8)

Donde: Me - Ni, Co, Cu, Zn, etc.

Condiciones para el proceso de lixiviación

- Tiempo - 60 minutos.
 - Temperatura que generan las reacciones exotérmicas del proceso.
 - Granulometría inferior a 0,28 mm.
 - Cantidad de SO₂ - 1,3 veces la cantidad estequiométrica necesaria.
 - Cantidad de oxígeno dos veces la cantidad de SO₂
- Relación ácido/mineral - 0,28g /kg.

Cinética de la lixiviación

En la figura 3 se muestran las curvas cinéticas del proceso de lixiviación para determinadas condiciones prefijadas.

A los 60 minutos se logra extraer casi todo el Ni, Co, Cu, Zn y más del 98,5 % del Mn. Un mayor tiempo de lixiviación sólo provoca el aumento de la extracción del hierro.

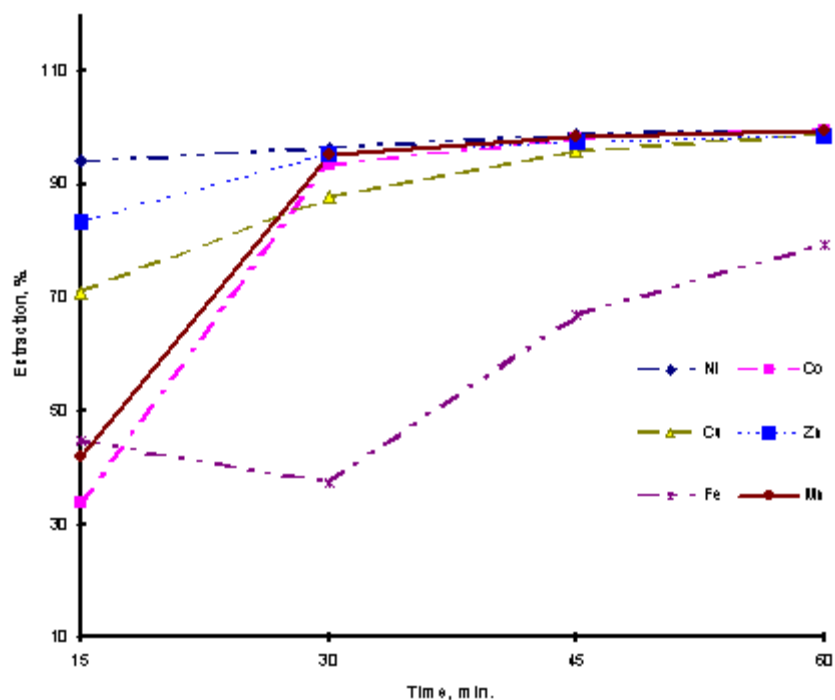


Fig. 3 Variación de la extracción de los metales en dependencia del tiempo de lixiviación.

Como resultado de la lixiviación-destilación se obtiene una pulpa con las siguientes características (ver la tabla 3).

Tabla 3
Características físico-químicas de la pulpa de nódulos lixiviados y destilados

Pulpa																	
Licor							Residuo sólido										
Concentración, g/L							Composición, %										Relación
Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mn	pH	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mn	Mo	ρ	L/S		
6,9	0,1	6,4	0,8	18,7	150	1,8	0,04	0,005	0,1	0,016	5,4	0,5	0,2	2,2	12,3		

donde ρ - densidad, g/cm³; L/S - Relación Líquido/Sólido.

Sedimentación y lavado de la pulpa lixiviada

La pulpa lixiviada y destilada posee malas propiedades de sedimentación (velocidad de sedimentación - 0,104 m/h y un área unitaria de 6,50 m² día/ton).

En la tabla 4 se muestran los resultados del comportamiento de la pulpa antes y después de sedimentada y lavada. Para el lavado de esta pulpa se requiere un sistema de CCD compuesto por 8 espesadores y una relación de lavado igual a dos.

Tabla 4
Resultados del comportamiento de la pulpa antes y después de sedimentada y lavada

Parámetros	Pulpa de alimentación al sedimentador	Pulpa de fondo del sedimentador
Densidad de la pulpa, g/cm ³	1,389	1,099
Densidad del licor, g/cm ³	1,34	1,0
Densidad del sólido, g/cm ³	2,22	2,22
% de sólido.	7,485	16,50
Relación líquido - sólido.	12,36	5,061
Cantidad de licor en la pulpa, ton/ton de sólido.	12,36	5,061
Concentración de Mn en el licor, g/l	149,98	0,15

Purificación de la solución de ni y co (precipitación del cu y zn)

Condiciones:

pH - 2.5; Temperatura – 65 °C; Agitación-640 r.p.m.; Tiempo de reacción - 60 min

H₂S - 2 veces la cantidad estequiométrica.

Como resultado de la lixiviación ácida de los nódulos marinos polimetálicos con SO₂ y aire se

obtiene un licor con alto contenido de cobre y de zinc. A parte del interés comercial que tiene el concentrado de sulfuros mixtos de estos dos metales, su precipitación antes de la precipitación del concentrado de Ni y Co, se realiza para evitar la contaminación de este producto, así como para mejorar sus características de sedimentación y lavado.

El licor ácido que se sometió al proceso de purificación tenía las siguientes características (ver la tabla 5).

Tabla 5
Composición químico-física del licor ácido a purificar

Composición química, g/L						Características físicas	
Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mn	pH	Densidad, g/cm ³
4,93	0,60	4,55	0,58	13,32	106,74	2,5	1,31

El valor del pH se mantuvo mediante la adición de solución de carbonato de sodio.

Los resultados de la purificación se muestran en la tabla 6.

Tabla 6
Composición del licor purificado y del concentrado de Cu y Zn

Pulpa de sulfuros de Cu y Zn																	
Licor purificado								Concentrado de sulfuros de Cu y Zn								ρ	% S
Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mn	pH	ρ	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	ρ				
5,02	0,6	Traza	0,001	13,6	110,0	2,5	1,3	0,7	0,3	56	7,2	1,7	2,9	1,3	0,63		

donde ρ - densidad, g/cm³ y %S – contenido de sólidos en la pulpa

La eficiencia de la precipitación se muestra en la tabla 7.

Tabla 7
Precipitación de los metales a presión atmosférica con H₂S

Metales	Precipitación, %
Cu	99,99
Zn	99,7
Ni	1,167
Co	4,54
Fe	1,04
Mn	Trazas

Precipitación del Ni y Co en forma de sulfuros con H₂S en autoclaves

De la cantidad de métodos generalmente conocidos para concentrar el Ni y el Co desde soluciones complejas y diluidas, la precipitación en forma de sulfuros posee elevados índices téc-

nico-económicos, universalidad y las mejores ventajas tecnológicas. En nuestro caso también es una forma efectiva de separar estos metales del manganeso, predominante en estos licores, y de varias impurezas contenidas en ellos.

Las propiedades únicas del ácido sulfhídrico como reactivo precipitador de los metales no ferrosos pesados se ha utilizado con todo éxito en el transcurso de varios años de trabajo en la Fábrica de níquel de Moa. La experiencia práctica que ha tenido lugar en esta industria puede servir como prueba evidente de las ventajas de la precipitación de sulfuros en comparación con otros métodos de precipitación conocidos a través de las patentes y otros tipos de literatura técnica.

Condiciones del proceso

- Temperatura – 120 °C;
- Presión parcial de H₂S - 7 atm.;
- Tiempo de reacción - 25 minutos;
- pH del licor - 2,5

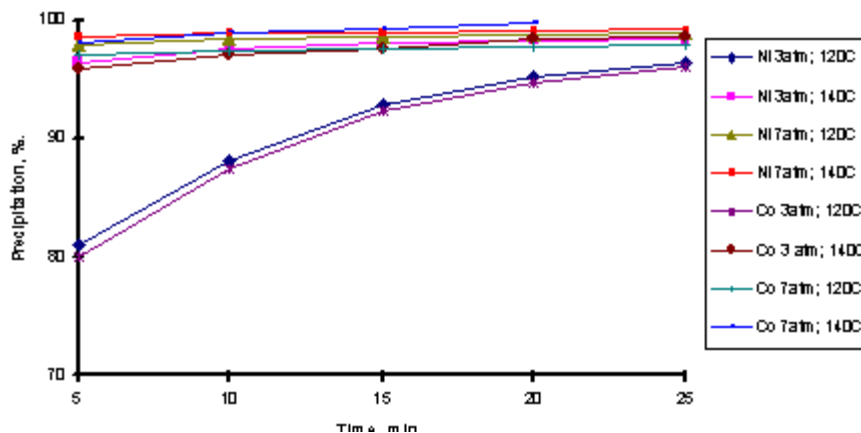


Fig. 4 Precipitación del Ni y el Co desde los licores ricos en Mn, procedentes del procesamiento de los nódulos marinos polimetálicos, en dependencia de la temperatura y de la y de la presión parcial del H₂S.

En la figura 4 se muestran los resultados de la cinética. Estos resultados indican que para precipitar más del 98 % del Ni y el Co se requieren 120 °C, 7

atm de presión parcial de H₂S y un tiempo de 25 minutos. Bajo estas condiciones, la precipitación de Mn fue de 0,1 % y la del Fe de 4 %.

Obtención de un concentrado de manganeso

Como resultado de la precipitación de los sulfuros de Ni y Co se obtiene un licor ácido con un alto contenido de manganeso en forma de sulfato. Este licor debe ser procesado por dos razones básicas:

1. En él se concentra la mayor parte del manganeso contenido en los nódulos marinos polimetálicos.

2. Las regulaciones medio ambientales no permiten verter al mar enormes cantidades de licores con grandes concentraciones de ácido y de manganeso.

La neutralización del licor hasta lograr la precipitación del manganeso en forma de un compuesto poco soluble es el método que permite resolver conjuntamente dos tareas necesarias:

1. La obtención de un producto comercial de manganeso.
2. La solución del problema medio ambiental.

Tabla 8
Características físico-químicas del licor de manganeso

Composición química, g/L								Características físicas	
Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mn	Al	H ₂ SO ₄	pH	Densidad g/cm ³
0,05	0,008	Traza	Traza	11,80	99,43	2,58	8,44	1,5	1,1

En calidad de agente neutralizante se utilizó el amoníaco debido a que el mismo puede ser regenerado y empleado de nuevo en el proceso.

El licor procesado tenía las siguientes características (ver la tabla 8).

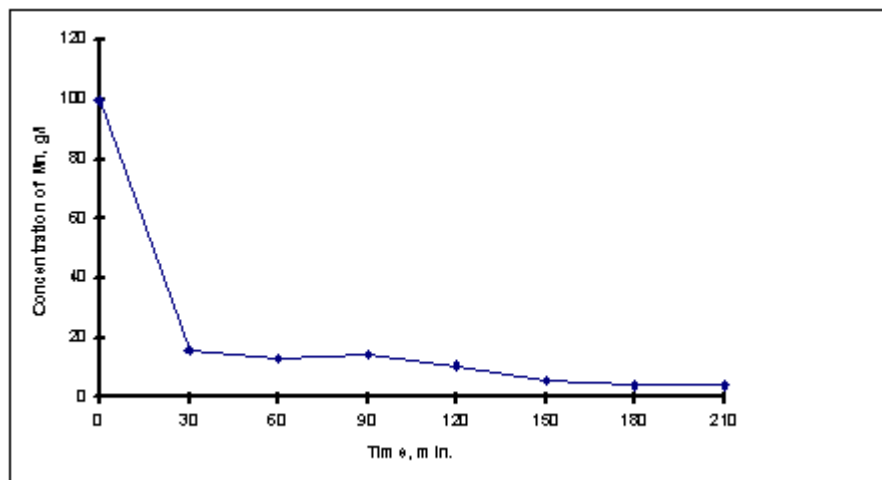


Fig. 5 Cinética de la precipitación del manganeso.

Condiciones del proceso

Reactivos - agua amoniacal en presencia de aire (oxígeno); Temperatura de 65 °C; Tiempo de reacción - 180 min.

Cuando se neutraliza el licor hasta un pH = 8,6 la cinética del proceso se muestra en la figura 5.

Tabla 9
Resultados del proceso de precipitación del concentrado de óxido de Mn con agua amoniacal y aire

Concentración del licor inicial, g/L				Precipitación, %			Concentración del licor final, g/L			Concentrado de Mn			
Mn	Fe	Al	H ₂ SO ₄	Mn	Fe	Al	Fe	Al	Mn	Mn	Fe	Al	S
99,43	11,8	2,58	8,44	76,7	81,6	99,9	1,2	Traza	4,1	44,9	4,53	1,2	4,9

Estos resultados indican que bajo las condiciones prefijadas para el estudio de la cinética del proceso son suficientes 180 minutos para concluir la precipitación del manganeso, quedando un licor residual con aproximadamente 4 g/L de este elemento.

Los resultados de la precipitación se muestran en la tabla 9.

Al calcinar este concentrado a 1 000 °C durante 60 minutos se obtiene un concentrado con 59 % de Mn y con trazas de azufre, por lo que se puede afirmar que el mismo posee excelentes cualidades para ser utilizado en la producción de aceros de alta calidad.

Conclusiones

1. El desmenuzamiento de material se puede efectuar con buenos resultados mediante el uso de molinos de bolas: Durante 5 minutos se obtiene el 74,24% de la clase inferior a 0,28 mm.
2. La lixiviación de los nódulos marinos con SO₂ (y en presencia de oxígeno) de mineral molido permite garantizar una alta eficiencia de extracción de los metales. Se logran las siguientes extracciones de los metales (%): Ni – 99,4; Co – 99,7; Cu – 98,8; Zn – 98,43; Fe – 79,56; Mn – 99,56
3. La pulpa de nódulos lixiviados presenta malas características de sedimentación (velocidad de sedimentación - 0,104 m/h y 16,50 % de sólidos en la pulpa espesada).
4. El licor de lixiviación debe de ser purificado de Cu y Zn antes de la precipitación del Ni y el Co en las autoclaves con H₂S. Se logra una buena eficiencia de precipitación del Cu y el Zn con

H₂S a presión atmosférica, sin que se afecte de manera sensible la precipitación del Ni y el Co. Se obtiene la siguiente precipitación de los metales (%): Cu – 99,99; Zn – 99,7; Ni – 1,17; Co – 4,54; Fe – 1,04; Mn – trazas.

5. La eficiencia de la precipitación de los metales (Ni, Co, Mn, Fe) a partir del licor ácido con H₂S fueron las siguientes (%): Ni - 98,82; Co - 97,94; Fe - 4,0; Mn - 0,1
6. Al neutralizar el licor de Mn hasta pH = 8,6 con agua amoniacal en presencia de aire(oxígeno), se logra precipitar el 76,72 % del Mn, obteniéndose un concentrado que contiene (%): Mn - 44,9; Al - 1,2; Fe - 4,53 y S - 4,9. Al calcinar este concentrado se purifica de azufre y se produce un material idóneo para la industria de las ferro- aleaciones.

Bibliografía

1. Genov. R. y otros.,1990 - Geología y Recursos minerales del Océano Mundial. Intermorgeo. Varsovia, 756 páginas.
2. The Law of the Sea United Convention on the Law with Index and Final Act of the Third United Nations Conference on the Law of the Sea, United Nations, New York, 1983.
3. Korsakov O./ Redacción/, Kopa Y., Samoilenco A.I., 1991 - Evaluación técnico - económica sobre la asimilación industrial de las concreciones polimetálicas del Sitio Minero de IOM. Gelenshik.
4. Thiel H., Foell E. J., Schriever G., 1992 - Potential Environmental effects of deep seabed mining. Universitat Hamburg.
5. Lenoble J., 1993 - New Scenarios of the World Metal Markets and the Eventual Contribution from Deep Sea Mining. 25th Annual Offshore Technology Conference in Houston, Texas, USA., pp. 197 - 202.
6. Shevchionok A., 1995 - Informe sobre el procesamiento metalúrgico de los Nódulos Marinos Polimetálicos y otras formas para su utilización. Schécin, Polonia.

-
7. Agarwal J. C., Beecher N., Davis D.S., Hubred G. L., Kakaria V. K., Kust R. N., 1976 - Processing of ocean nodules: a technical and economic review.- *Journal of Metals*, V. 8, No. , pp. 24 - 31.
 8. Brooke J. N., Prosser A. P., 1969 - Manganese Nodules as a Source of copper and Nickel - Mineralogical Assessment and Extraction - *Trans. IMM*, 78C, pp. 64 -73.
 9. Von Heimendahl, G. I. Hubred., D.W. Fuerstenau, 1976 - *Deep Sea Res.* 23, 69.
 10. Hubred G.N., 1980 - Manganese Nodules extractive metallurgy review, 1973 - 1978., *Mar. Min.*, V.2, No. 3, pp. 191 - 212.
 11. Hoover H.P., Han K.N., Fuertenau D.W., 1975 - *Int. J. Min. Process* 2, 173.
 12. Srihar R., Jones W.E., Warner J.S., 1976 - Extraction of copper, Nickel and Cobalt from sea nodules.- *Journal of Metals*, V. 28, No. 4, p. 32 - 37.
 13. United States Patent No. 4, 008, 076. Feb. 15, 1977.
 14. Kanungo S.B., R.P. Das.,1988 - Extraction of Metals from Manganese Nodules of Indian Ocean by Leaching in Aqueous Solution of Sulphur Dioxide.- *Hydrometallurgy*, 20, pp.135 - 146.