

Caracterización del efluente del sedimentador de Carbonato de Níquel en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara de Moa, Cuba

Characterization Settler effluent of Nickel Carbonate in the Company Comandante Ernesto Che Guevara. Moa, Cuba

Ing. Sorangel Rivas-Romero, srivas@cil.moa.minem.cu; Ing. Gerardo Menés-Vuelta, Ing. Aimet Rómulo-Rodríguez

Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ). Cuba

Resumen

El presente trabajo tuvo como objetivo realizar la caracterización del efluente del sedimentador de Carbonato de Níquel en la Empresa Comandante Che Guevara de Moa, para analizar la posibilidad de recuperar el níquel disuelto. El efluente es obtenido de la destilación de la solución producto de la lixiviación carbonato-amoniaca. Para el cumplimiento del mismo se determinaron las características físicas: pH, turbidez, color, sólidos totales disueltos, sólidos en suspensión y comportamiento granulométrico de los mismos; además de las químicas: dureza cálcica, dureza total, cloruros totales, amoníaco, níquel total, níquel disuelto y el índice de Langelier. Entre los métodos utilizados estuvieron el electrométrico, colorimétrico, valoración, gravimétrico, volumétrico y absorción atómica. El efluente según los resultados obtenidos es un agua residual muy coloreada, poco turbia, de ligeramente dura a moderadamente dura, alcalinidad total elevada, con sólidos totales disueltos elevados, sólidos en suspensión promedio bajos, elevado contenido de cloruros y amoníaco, alta presencia de elementos metálicos y sulfatos, posee una concentración de níquel total promedio de 183,03 mg/L encontrándose el 81,3 % en forma de níquel disuelto, desde medianamente corrosivo hasta incrustante severo, posee el 28,53 % de las partículas en estado coloidal y una granulometría máxima de los sólidos en suspensión de 43,27 μm . Se concluyó que según sus características es posible recuperar el níquel disuelto mediante un proceso de coagulación-floculación, recomendándose un tratamiento previo con el objetivo de disminuir el contenido de amoníaco.

Palabras clave: efluente, níquel disuelto, carbonato de níquel, recuperación de níquel.

Abstract

This paper aim is charactering the effluent of the nickel carbonate thickener, which is obtained from the distillation of the product solution of the ammoniacal carbonate leaching. The following physical characteristics were determined for such as: pH, turbidity, color, total dissolved solids, suspended solids, as well as their particle size behavior and also the following chemical characteristics were determined such as calcic hardness, total hardness, total chlorides, ammonia, total nickel and dissolved nickel, as well as Langelier's Index. Within the applied

methods, the electrometric, colorimetric, assessment, gravimetric volumetric and the atomic absorption method are included. The effluent according to the results obtained is a, little turbid, from slight hard to moderately hardness, of total high alkalinity and very colorful waste water, with high total dissolved solids, low average suspended solids , with high content of chlorides and ammonia, high presence of metallic elements and sulfates, it has total average nickel concentration of 183,03 mg/L, 81,3 % is encountered as dissolved nickel , from fairly corrosive to severe scaling, 28,53 % of its particles are in the colloidal state and maximum particle size of suspended solids of 43,27 μm . It was concluded that according to its characteristics, it is possible to recover the dissolved nickel through a process of coagulation-flocculation, for which a prior treatment is recommended in order to reduce the ammonia content.

Keywords: *effluent, dissolved nickel, nickel carbonate, nickel recovering.*

Introducción

En la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal empleada en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, las pérdidas de níquel por el efluente del sedimentador de carbonato han constituido un gran problema a lo largo de los más de 25 años de operaciones; las mismas están divididas en pérdidas por níquel disuelto y pérdidas por el níquel en suspensión.

El sistema actual de recuperación del níquel del efluente es mediante la precipitación con hidrosulfuro de amonio, lo cual trae consigo un elevado costo de operación (alto consumo de reactivo), y alta contaminación ambiental por las emanaciones de gases en forma de amonio y sulfuro de hidrógeno. Siendo necesario la búsqueda de una tecnología limpia y económica que logre recuperar el níquel presente en estos sólidos suspendidos y en los coloides.

El proceso de coagulación–floculación podría ser una solución para la remoción de estos sólidos suspendidos y coloides, ya que el mismo garantiza que las partículas coloidales se agrupen con la variación de sus cargas eléctricas superficiales y otras que se adhieran a los copos, aumentando así su tamaño, lo que trae consigo un aumento de la velocidad de sedimentación.

Basado en que la utilización de productos a base de aluminio produce hidróxido de aluminio que actúa como formador de coágulos; para lo que sería necesario alcalinizar el agua con cal hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ocurriendo la siguiente reacción química [1,2,4]: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{ac})} + 3\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{CaSO}_{4(\text{ac})}$. Debido a que en el efluente existe presencia de carbonato de níquel también es probable

que ocurra la siguiente reacción: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{ac})} + 3\text{NiCO}_{3(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 3\text{NiSO}_{4(\text{ac})} + 3\text{CO}_{2(\text{g})}$. Teniendo en cuenta que se debe formar un compuesto de sulfato de níquel, el cual pasaría a forma disuelta el níquel presente, sería necesario añadir una cantidad de cal hidratada para hidrolizar el mismo y favorecer la ocurrencia de la reacción:

$\text{NiSO}_{4(\text{ac})} + 3\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{ac})} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{CaSO}_{4(\text{ac})}$. Ya que el sulfato de calcio presenta una mayor solubilidad que el hidróxido de calcio y el carbonato de níquel; y que los compuestos menos solubles son el hidróxido de níquel y el hidróxido de aluminio [2,7], esta podría ser una vía para la recuperación del Ni presente en el efluente.

Para evaluar esta propuesta de tecnología primeramente es necesario realizar una caracterización química y física de dicho efluente, que sirva de base para los estudios posteriores de pre-tratamiento y tratamiento por coagulación– floculación; siendo este el objetivo del presente trabajo.

Materiales y métodos

Se tomaron 10 muestras del efluente, cada una de 1,5 L, con una frecuencia aleatoria, por espacio de un mes. Se procedió a la caracterización química–física de todas las muestras, se realizó el análisis estadístico de los resultados teniéndose en cuenta promedio, valor máximo, valor mínimo y desviación estándar.

Los métodos de análisis empleados se relacionan a continuación:

- pH, electrométrico
- color y turbidez, colorimétrico
- alcalinidad, valoración
- dureza total y cálcica, valoración
- sólidos totales disueltos y los sólidos en suspensión, gravimetría
- cloruros y amoníaco, volumetría
- níquel, absorción atómica
- granulometría del sólido, método láser (Equipo ANALYSETTE 22)

Resultados

Comportamiento del pH, alcalinidad, turbidez y el color

En la tabla 1 se muestran los valores promedios, máximo y mínimo del pH, la alcalinidad total, la turbidez y el color del efluente del sedimentador de carbonato.

Tabla 1
Características del efluente del sedimentador de carbonato

Parámetro	UM	Promedio	Máximo	Mínimo	Desv. Est.
pH	-	8,56	9,05	8,28	0,22
Alcalinidad total	mg/L	592,75	1046,07	74,34	312,31
Turbidez	NTU	4,50	16,00	1,00	5,48
Color	Pt/Co	49,70	101,00	15,00	26,44

Se aprecia que es un residual muy coloreado y poco turbio. Su pH mínimo está por encima de 8,28 y por debajo de 9,05 lo cual significa que los carbonatos disueltos forman mayoritariamente la alcalinidad total de este fluido [4].

Comportamiento de la dureza cálcica y la dureza total

En la tabla 2 se muestran los valores promedios, máximo y mínimo de la dureza cálcica y la dureza total del efluente del sedimentador de carbonato.

Siendo la dureza total mínima de 63,95 mg/L y la máxima de 115,59 mg/L, se puede clasificar como un agua residual ligeramente dura a moderadamente dura [4]. La dureza cálcica promedio representa el 32,72 % y como máximo un 51,85 %, por tanto se puede considerar que la participación del calcio en la dureza total es elevada

Tabla 2
Contenido de dureza cálcica y dureza total del efluente del sedimentador de carbonato

Parámetro	UM	Promedio	Máximo	Mínimo	Desv. Est.
Dureza Total	mg/L	90,20	115,59	63,95	17,61
Dureza Cálcica	mg/L	29,51	59,93	4,99	17,69

- **Comportamiento de los sólidos totales disueltos y los sólidos en suspensión**

En la tabla 3 se muestran los sólidos totales disueltos y los sólidos en suspensión.

Tabla 3
Contenido de sólidos totales disueltos y sólidos en suspensión del efluente del sedimentador de carbonato

Parámetro	UM	Promedio	Máximo	Mínimo	Desv. Est.
Sólidos en suspensión	mg/L	45,70	317	1	97,86
Sólidos totales disueltos	mg/L	4909	5694	4222	474,10

El contenido de sólidos totales disueltos de este residual es elevado (promedio 4909 mg/L), en cambio los sólidos en suspensión promedio son muy bajos (45,70 mg/L).

Comportamiento de los cloruros totales y el amoniaco

Tabla 4
Contenido de cloruros y amoniaco del efluente del sedimentador de Carbonato de Níquel

Parámetro	UM	Promedio	Máximo	Mínimo	Desv. Est.
Cloruros	mg/L	580,96	694,41	457,33	93,76
Amoniaco	mg/L	1362,21	1564,30	1158,70	146,27

El efluente tiene un elevado contenido de cloruros (promedio 580,96 mg/L) y de amoniaco, según la tabla 4.

Como se muestra en la tabla 5, referente a la composición química realizada [5], el licor efluente tiene una alta presencia de elementos metálicos y sulfatos. La composición elevada de sulfatos y amoniaco indica que el amoniaco presente está formando sulfato de amonio.

Tabla 5
Contenido de sulfatos y metales en el efluente del sedimentador de carbonato de níquel en mg/L

Elemento	SO ₄	Co	Fe	Mn	Cr	Si	Na	K	Cu
Promedio	1810,8	0,4	6,9	7,6	1,8	3,4	15,5	7,4	0,1

Comportamiento del níquel total y el níquel disuelto

Tabla 6
Níquel total y níquel disuelto

Parámetro	UM	Promedio	Máximo	Mínimo	Desv.Est.
Ni _{Total}	mg/L	183,03	232,58	94,80	39,18
Ni _{Disuelto}	mg/L	148,76	203,78	74,10	34,88

Según los resultados de la tabla 6, el contenido de níquel disuelto representa el 81,3 % del níquel total.

Comportamiento del índice de Langelier

El Índice de Langelier se establece para predecir la tendencia de un fluido a corroer o formar incrustaciones. Este relaciona la alcalinidad, la temperatura, los sólidos totales disueltos (STD) y el pH. Su fórmula de cálculo es la siguiente:

$$\text{Índice Langelier} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (1)$$

donde

pH: pH medido al sistema

pH_s: pH de saturación

Y el pH de saturación se calcula:

$$\text{pH}_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (2)$$

Siendo

$$A = (\log \text{STD} - 1) / 10$$

$$B = -13,12 \cdot \log(T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273) + 34,55$$

$$C = \log(\text{Conc. (Ca)}) - 0,4$$

$$D = \log(\text{Alcalinidad})$$

El Índice de Langelier mínimo sobrepasa el valor de 0,5, y el máximo llega hasta 2,67, según la clasificación [4], este efluente tiene un comportamiento desde medianamente corrosivo hasta incrustante severo, según se refleja en la tabla 7.

Tabla 7
Comportamiento del índice de Langelier del efluente del sedimentador de carbonato de níquel

Indicador	UM	Promedio	Máximo	Mínimo	Desv. Est.
Índice Langelier	-	1,61	2,67	0,79	0,62

Comportamiento granulométrico de los sólidos en suspensión

En la tabla 8 se observa que la granulometría máxima de los sólidos en suspensión, es de 43,27 μm , y la granulometría mínima correspondiente a la fracción D_{10} es de 3,03 μm . Además se ilustra que el tamaño de partícula medio (D_{50}) del sólido es de 15,22 μm promedio. Según la tabla 9, el 28,53 % de partículas está por debajo de 10 μm , en estado coloidal. Además se aprecia que la mayor cantidad de partículas se encuentra entre 15 y 25 μm .

Tabla 8
Granulometría del sólido

%	Granulometría, μm		
	Promedio	Máximo	Mínimo
D_{10}	5,84	7,96	3,03
D_{20}	9,53	13,04	4,48
D_{30}	11,67	15,62	5,88
D_{40}	13,48	17,70	7,33
D_{50}	15,22	19,60	8,91
D_{60}	17,04	21,53	10,72
D_{70}	19,07	23,64	12,86
D_{80}	21,54	26,15	15,68
D_{90}	25,12	29,68	19,96
D_{100}	38,89	43,27	34,66

Tabla 9
Porcentaje de masa de sólido cada 5 μm de tamaño de partícula

Granulometría (μm)	%
≤ 5	13,31
≤ 10	28,53
≤ 15	47,58
≤ 20	69,56
≤ 25	86,82
≤ 30	94,67
≤ 35	99,08
≤ 40	99,82
≤ 45	100

Discusión de los resultados

El efluente del sedimentador de carbonato es un residual con un elevado contenido de color, alcalinidad total, sólidos totales disueltos, cloruros y amoníaco; este último hace que su pH promedio sea 8,56, con un valor máximo de 9,05.

Este líquido al tener una alta alcalinidad total (592,75 mg/L) y temperatura (85 °C); tiene un pH de saturación promedio bajo (6,95), lo que trae como resultado que su índice de Langelier promedio sea de 1,61, con un valor máximo de 2,67, clasificando como un efluente con características medianamente corrosivas y severamente incrustantes, por lo tanto al proyectar algún tipo de intercambiador para la recuperación del calor, se debe elegir correctamente los materiales, de forma tal que resista la corrosión del fluido y la corrosión de los agentes químicos de limpieza [1,3,4,10].

El contenido de níquel total promedio es de 183,03 mg/L, y el 81,3 % está en forma de níquel disuelto. Teniendo en cuenta que la concentración promedio de aniones del tipo sulfatos presente en el efluente es superior a la del amoníaco, se puede inferir que todo el níquel disuelto está formando el complejo sulfato amoniacal de níquel. Para precipitar el níquel y lograr su recuperación, es necesario romper este complejo.

El contenido elevado de cloruros (promedio 580,96 mg/L) imposibilita cualquier utilización de este en los sistemas de absorción de la empresa, de forma directa. [5]

Las partículas menores a 10 μm (estado coloidal) están presentes en un 28,53 %, valor muy similar a los obtenidos en estudios anteriores [7,8].

Por la caracterización realizada se puede afirmar que, el efluente del sedimentador de carbonato de la Planta de Calcinación y Sínter de la Empresa Ernesto Che Guevara, tiene aproximadamente dos tercios de la cantidad de sólidos en suspensión con una granulometría superior a la coloidal; las cuales por su rango (10 a 45 μm) pueden sedimentar en un tiempo corto, e incluso sin la ayuda de coadyulantes, coagulantes y floculantes [1]. Ver tabla10.

Tabla 10
Tiempo natural de sedimentación de las partículas según su granulometría

Diámetro (μm)	Tiempo de sedimentación
1000	3 s
100	38 s
10	33 min
1	55 h
0,1	230 días
0,01	6,3 años

El resto de las partículas menores a 10 μm contenidas en el sólido del efluente resultan muy difíciles sedimentarlas industrialmente sin un tratamiento previo de coagulación y floculación, debido a que su sedimentación natural puede tardar desde 55 h hasta 6,3 años.

Conclusiones

1. **Debido a que el pH se encuentra entre 8,28 y 9,05 la alcalinidad total de este fluido está dada mayoritariamente por carbonatos.**
2. **Según el resultado del índice de Langelier promedio 1,61 y máximo 2,67, se clasifica desde medianamente corrosivo hasta severamente incrustante.**
3. **El contenido elevado de cloruros imposibilita su utilización en los sistemas de absorción de la empresa.**
4. **El contenido de níquel disuelto representa el 81,3 % del níquel total**
5. **Según las características estudiadas, es posible disminuir las suspensiones coloidales del efluente mediante un proceso de coagulación-floculación.**

Bibliografía

1. BENNETT, P. Water, "Treatment AWT. Association of Water Technologies", Inc. 2001, p. 850.
2. COX R, Ch., "Prácticas y vigilancias de las operaciones del tratamiento del agua". Ed. Científico – Técnica, La Habana, 1979, p 424.
3. GLEGG. Water Treatment handbook. 2002, p 889. UK
4. LIPESA. "Química del agua", Disponible en <http://www.lipesa.com.ve>, enero 2015, p 52. Autor Corporativo
5. MENÉS VUELTA, G., "Aprovechamiento del calor, el amoniaco y el níquel del residual de la Planta de Calcinación y Sínter. Tarea Técnica, Cuba", 2008, p 18. Inédito
6. MARTICORENA, J., "Manual técnico para operadores de tratamiento de aguas". Cuba, Diciembre 1975, p 48.
7. MORENO DAUDINOT, A., "Aprovechamiento integral del efluente del sedimentador de carbonato". Etapa 04, CEDINIQ, Junio 2012, p 19. Inédito
8. RODRÍGUEZ VIAMONTE, K., MORENO DAUDINOT A. "Aprovechamiento integral del efluente del sedimentador de carbonato". Etapa 03. CEDINIQ, Noviembre 2012, p 20. Inédito
9. SNF FLOERGER. Drinking water production. 2014, p 29. Autor Corporativo.
10. STRAUSS SHELDON, D. Boiler water treatment for low and moderate, pressure plant. New York, June 1987.