

## TRATAMIENTO TERMICO: POSIBLE ALTERNATIVA DE RECUPERACION DE MERCURIO PRESENTE EN LODOS GENERADOS EN LA PRODUCCION DE CLORO-SOSA

Yailen Busto Yera\*, Xiomara Cabrera Bermúdez\*\*, Luis Manuel Peralta Suárez\*\*

\*Centro de Estudios de Química Aplicada, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, \*\*Facultad de Química-Farmacia, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas

*En la electroquímica de Sagua debido al uso de celdas electrolíticas de cátodos de mercurio para la producción de Cloro-Sosa, se han generado más de 5000 t de lodo mercurial, actualmente confinadas en nichos, lo cual puede convertirse en un fenómeno potencialmente peligroso.*

*En este trabajo se desarrolla el tratamiento térmico a escala de planta piloto como método técnico-económico y ambientalmente factible para la recuperación del mercurio presente en los lodos mercuriales generados en la electroquímica de Sagua. Para ello se realiza un estudio bibliográfico de las alternativas de tratamiento empleadas a nivel mundial y se selecciona el tratamiento desarrollado en cuestión, teniendo en cuenta las características específicas del lodo mercurial (Alto contenido de Hg).*

*Posteriormente se realiza la caracterización químico-física del lodo mercurial, determinándose los constituyentes del mismo, así como la concentración de mercurio, empleando técnicas analíticas novedosas (CVAAS). Se desarrolla el diseño del equipamiento correspondiente a las etapas fundamentales del proceso: secado, tostación y condensación. se evalúa técnico-económica y ambientalmente la alternativa desarrollada empleando métodos de modelación y simulación de procesos usando softwares computacionales. La planta piloto propuesta de tratamiento térmico, representa una alternativa efectiva pues logra recuperar la inversión en menos de un año, y garantiza el nivel permisible de concentración de mercurio residual de 231mg/m<sup>3</sup>, cumpliendo con la norma de TCLP de la Agencia de Protección Ambiental, para este tipo de residual peligroso.*

**Palabras clave:** lodo mercurial, tratamiento térmico, tostación, simulación de procesos.

*In the Sagua electrochemistry factory because the use of electrolytic cell of cathode of mercury, has been generated more than 5000 t of mercurial sludge, confined in niches. The confinement in these niches is a phenomenon that can be potentially danger. In this work is developed the thermal treatment at pilot plant scale as efficient method from techno- economical and environmental point of view, for the recuperation of the mercury present in the mercurial sludge generated at the Sagua electrochemistry factory. For this we carried out a bibliographical study of the alternatives of treatment employed in the world and selected as the most efficient, the thermal treatment having account the specific characteristic of this mercurial sludge (High content of mercury).*

*Later we realized the chemical - physic characterization of the mercurial sludges sample, been determined the concentration of mercury using up date techniques like Cold Vapors Atomic Absorption Spectroscopy (CVAAS). After that we developed the equipment design of principal's step of process: Draying, Retorting and Condensation.*

*With the use of computer software we evaluated the thermal treatment from techno-economical and environmental point of view employing methods of simulation process.*

*The pilot plant of thermal treatment, represents an effective alternative, because recover the total investment in less of one year and get the permissible level of residual mercury of 231mg/m<sup>3</sup>, fulfilling with the TCLP test by the EPA regulation for this type of hazardous waste.*

**Key words:** mercurial sludge, retorting treatment, tostation, simulation of process.

### Introducción

Con el desarrollo de la ciencia y la tecnología el hombre ha sido el eje promotor para el avance en todos los campos del conocimiento, sin embargo, también se

ha convertido con el uso desmedido e inadecuado de los recursos naturales, y la incrementada generación de subproductos o residuales tóxicos de los procesos, en el máximo responsable de la degradación mundial del medio ambiente.

---

En nuestros días uno de los problemas ambientales más acuciantes a escala mundial es la contaminación por mercurio y así lo recoge claramente la evaluación global de mercurio del PNUMA, en el mismo se expone, cómo el mercurio circula por el agua, el suelo, los sedimentos y por el aire, depositándose y movilizándose continuamente, y apareciendo en regiones muy lejanas de la fuente de emisión.<sup>/1/</sup>

En investigaciones desarrolladas por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos se estima que cerca de 3000 t de mercurio son liberadas anualmente en todo el mundo, debido a los diversos usos en la industria, mostrando como aspecto alarmante, que desde la era preindustrial hasta la fecha se han triplicado las emisiones antropogénicas de mercurio a la atmósfera.

En estudios recientes desarrollados por el Instituto de Investigaciones Biomédicas de la UNAM, se constató que la genotoxicidad del mercurio generalmente se atribuye a su capacidad para reaccionar con los grupos sulfhidrilos, que a nivel enzimático controlan la velocidad de las reacciones metabólicas más críticas del cuerpo humano.<sup>/2/</sup> debido a ello, constituye una necesidad apremiante minimizar la contaminación por mercurio; pues por su carácter no biodegradable, acumulativo y altamente tóxico afecta notablemente a los eslabones de la cadena trófica y en general a todo el ecosistema.

Para Cuba adquiere gran importancia científica y tecnológica, el desarrollo de una tecnología que elimine o minimice la contaminación originada por la existencia de lodos mercuriales confinados en nichos en la planta ELQUIM de Sagua, constituyendo una necesidad práctica por los beneficios económicos, sociales y ambientales que se generarían de implementarse, al reducirse el costo total de producción, que por concepto de construcción de nichos encarece el proceso, al utilizar el mercurio recuperado en otros procesos industriales, el restablecimiento ecológico futuro de la localidad, generando todo ello, un impacto positivo en la agricultura, la pesca y sobre todo en la salud de las personas del territorio.

### **Métodos utilizados y condiciones experimentales**

En el mundo se han desarrollado diversas técnicas que pueden agruparse en las denomina-

das técnicas de aislamiento de la contaminación y las denominadas técnicas de descontaminación. Dentro de estas últimas se pueden observar los métodos térmicos, los métodos químicos y los métodos biológicos, también llamados de biorremediación o biorrecuperación.

En el trabajo se realiza el estudio de los diferentes métodos que se pueden emplear para el tratamiento de lodos mercuriales siendo una de las alternativas posibles y más empleadas en todo el mundo debido a la eficiencia en el porcentaje de recuperación de mercurio, el tratamiento térmico a pesar de ser relativamente costoso.

Primeramente se realiza la caracterización químico-física del lodo mercurial, para determinar la composición real de la muestra, se utilizaron para ello, los métodos estándar de laboratorio, y para la determinación de la concentración de mercurio se realizó la técnica de espectroscopia de absorción atómica por vapores fríos. Se trazaron las curvas de secado a partir de las pruebas de secado a escala de laboratorio para luego diseñar el equipo de secado.

Mediante el desarrollo de los balances de masa y energía, así como las ecuaciones de diseño y la aplicación del software computacional PSI, se realiza el diseño de los equipos de tostación y condensación, lo cual permite evaluar el comportamiento del proceso ante diferentes cambios, tanto, de las condiciones de entrada del lodo mercurial, como de determinadas variables operacionales.

Por último se lleva a cabo el análisis económico de la planta de tratamiento térmico propuesta, usando para ello indicadores estáticos con el objetivo de conocer el grado de factibilidad de la misma desde el punto de vista técnico-económico y medioambiental.

### **Resultados y discusión**

#### **Definición del Tratamiento Térmico Propuesto**

El tratamiento para los lodos mercuriales confinados en los nichos ubicados en zonas aledañas

a la electroquímica de Sagua se produce en las siguientes etapas:

- Etapa 1: Preparación y transportación de la materia prima (Lodo Mercurial)

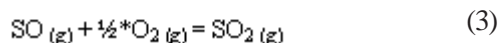
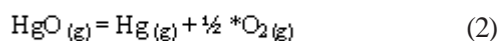
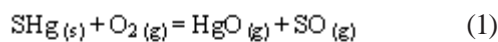
En esta etapa se realiza la explotación de la mina, es decir, la explotación o rompimiento del nicho que contiene el lodo mercurial, usando para ello equipos mecánicos de extracción, como son: La retroexcavadora y los martillos. Una vez que se extrae el lodo del nicho se lleva a una tolva de recepción y posteriormente por medio de una cinta transportadora se lleva hasta el lugar del proceso.

- Etapa 2: Secado del lodo mercurial

En esta parte del proceso el lodo que ya se encuentra dispuesto en bandejas de 1m<sup>2</sup> cada una se introducen en el secadero de bandejas en el cual se va a despojar de humedad la materia prima del proceso (lodo mercurial) desde un 50 % hasta un 5 %. Esta etapa es muy importante desde el punto de vista de diseño del equipamiento ya que se disminuye un 50 % del peso inicial a procesar, resultando mucho más fácil la operación de tostación. Para realizar esta etapa de manera efectiva se necesita que la temperatura del aire a la entrada del secadero permanezca a 147 °C suministrando para ello un flujo de aire caliente de 112,5 kg/h, para un flujo de torta a procesar de 750kg/tanda con una humedad inicial del 50 %. Esta etapa dura aproximadamente 4h, según los resultados experimentales presentados en el capítulo anterior.

- Etapa 3: Tostación del lodo mercurial y obtención del Hg metálico

A esta fase del proceso entran las bandejas que salen del secadero y se disponen en hileras a todo lo largo del horno de resistencia eléctrica, para lograr que el calor dentro del equipo se propague homogéneamente. Dentro del horno se verifican estas 3 reacciones /3/:



La temperatura a la que se introducen las bandejas en el equipo es de 75 °C. Atendiendo a los resultados obtenidos a partir de simular esta etapa en PSI, la tostación de la torta de lodo mercurial dura 4h, que es lo reportado por la literatura. La temperatura que alcanzan los gases dentro del horno es de 600 °C y la presión máxima es de 3,7 atm. Este equipo tiene acoplado un soplador el cual le suministra aire para lograr que todos los gases que se forman en el horno, salgan, y se introduzcan en el tanque de condensación. Una vez que se despoja el horno del contenido de gases, se retiran las bandejas que contienen el residual sólido sin mercurio. Los gases que salen del horno son: agua en forma de vapor, el O<sub>2</sub> (g) y N<sub>2(g)</sub> que entraron con el aire suministrado, el SO<sub>2(g)</sub> formado en las reacciones, así como el producto principal Hg<sub>(g)</sub> que se forma alrededor de los 590 °C, según la bibliografía consultada.

- Etapa 4: Condensación y descarga de los gases de salida del horno

La condensación de los gases que salen del horno, ocurre por descarga directa de los mismos, en un tanque de condensación con características específicas de diseño, donde estos se hacen burbujear. En este equipo ocurren tres fenómenos fundamentales: la condensación del agua, la cual rebosa hasta otro tanque más pequeño, la condensación del mercurio gaseoso que sale del horno, convirtiéndose en mercurio líquido (metálico) y la sedimentación de este último, producto a la gran diferencia de densidades entre el agua y el mercurio.

De este equipo se liberan por una tubería que se encuentra en la parte superior del tanque de condensación los gases incondensables (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>), los cuales deben ser tratados posteriormente para separar el SO<sub>2</sub> que contienen, a la vez que este se recupera y se convierte en SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Como es sabido el SO<sub>2</sub> es un gas contaminante del medio. El tanque contiene un volumen de agua a 25 °C que permite mantener la temperatura del agua aproximadamente constante, sin grandes incrementos. El mercurio sedimentado se descarga con el uso de una válvula a un recipiente destinado para su almacenamiento y posterior reuso. El agua que está almacenada provisionalmente en el tanque pequeño de agua de reboso, se

bombea hasta la planta de tratamiento de aguas residuales de la Electroquímica.

Se elaboró el diagrama de flujo del proceso de tratamiento térmico, como se aprecia en la figura 1.

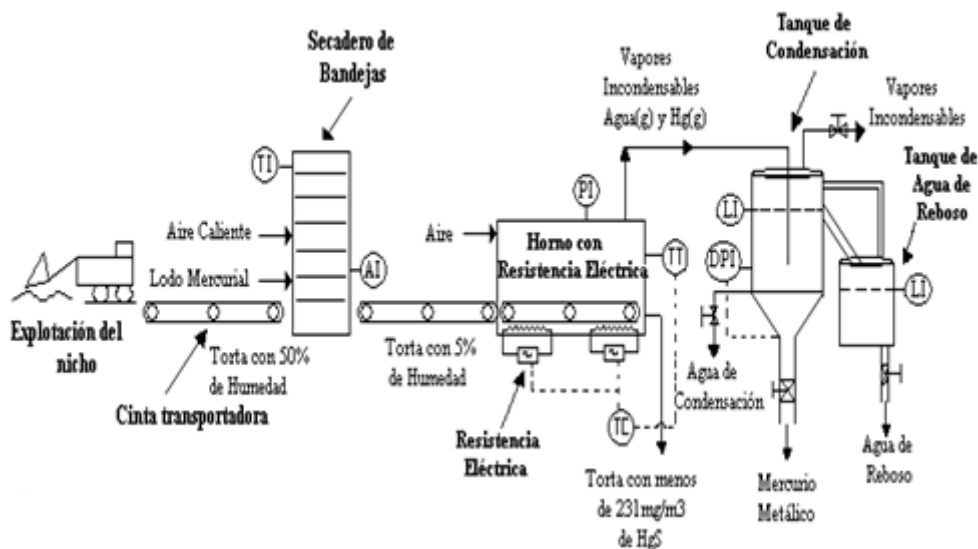


Fig. 1 Diagrama de Flujo del Proceso.

## Características de diseño de los equipos del proceso

### • Diseño del secadero de bandejas

- El área total de bandejas ( $A_t$ ) = 10,89 m<sup>2</sup>
- Área de una bandeja ( $A_b$ ) = 1m<sup>2</sup>
- El número de bandejas necesarios ( $N_b$ ) = 10,89 = 11 bandejas.
- Las dimensiones externas del secadero son 1,10m x 1,10m x 1,65m

### • Diseño del Horno de Resistencia Eléctrica

Se determinó que es necesario utilizar para este proceso un horno con resistencia eléctrica para evitar la introducción de sustancias contaminantes o impurezas que afecten el correcto desarrollo de la reacción de tostación.

La temperatura que tiene que lograrse dentro del horno es de 600 °C, para que se evidencien las reacciones de tostación, por ello se utilizan calentadores de tira con cubierta de acero y cromo, los cuales aportan la energía térmica necesaria para la evaporación del agua y la sublimación del HgS, y así alcanzar la temperatura necesaria para que se evidencien las reacciones químicas correspondientes.

Teniendo en consideración los resultados observados durante la simulación del horno y la cantidad de bandejas con lodo mercurial a procesar se determinaron las dimensiones óptimas que minimizan el consumo energético del equipo, lo cual determina el óptimo desde el punto de vista económico, restringido por el cumplimiento de las normas internacionales de residuales que admiten una concentración máxima de 0,2mg/l de mercurio en el residual.

- Las dimensiones del horno son 12m x 2m x 3,5m.
- Número de tiras de resistencia eléctrica: 75
- Potencia que se disipa por tira: 1kW/tira.

### • Diseño del Tanque de Condensación.

- Volumen del Condensador = 12,77m<sup>3</sup>
- Diámetro del condensador = 2m.
- Altura del condensador = 4,2m.

## Simulación del proceso

La simulación se realizó para cada una de las etapas del proceso. A continuación se muestra el comportamiento de los principales compuestos que reaccionan dentro del horno de resistencia eléctrica y en el tanque de condensación para las condiciones reales de operación y diseño.

## Etapa de tostación

En la figura 2 se observa el incremento de la masa de Hg en la fase gaseosa (mM) y su

disminución en la masa sólida en forma de HgS (mSs). Las curvas que tienen un máximo y luego decrecen representan al HgS y a los compuestos intermedios HgO y SO en la fase gaseosa.

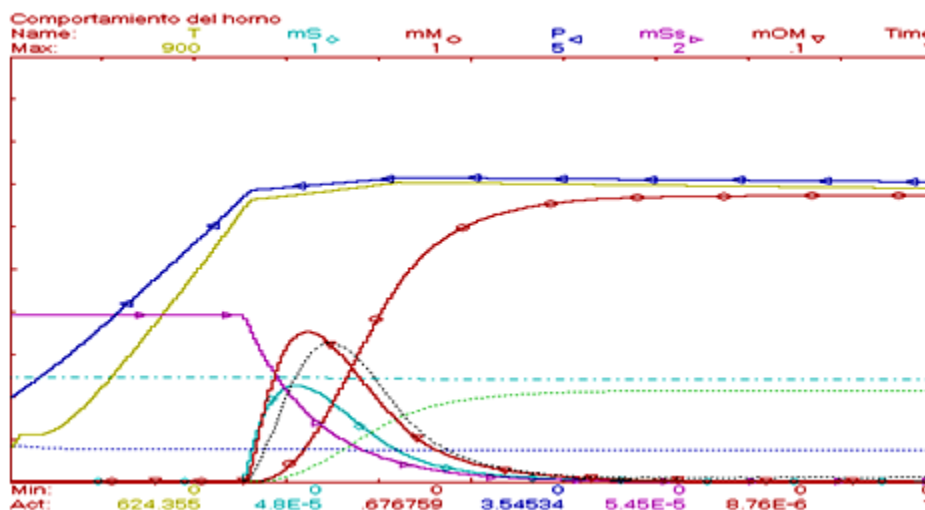


Fig. 2 Comportamiento del Horno de Tostación.

Una vez mostrado el comportamiento del horno para las condiciones de diseño, se estudió su comportamiento ante los siguientes cambios:

- Disminución de la potencia eléctrica (Reducción del # de tiras eléctricas)
- Aumento en el % de humedad del aire.
- Aumento de la concentración de sulfuro de mercurio en el lodo mercurial a procesar, por encima del valor considerado para el diseño.

## Análisis de los resultados alcanzados

- Disminución de la potencia eléctrica (Reducción del # de tiras eléctricas)

A causa de posibles roturas de las tiras de resistencia eléctrica, la operación en el horno se realiza eficientemente, cumpliendo con la norma establecida de HgS a la salida del equipo (0,2 mg/l), cuando se produzca la rotura de hasta 4 tiras. Para un valor superior de tiras rotas, será necesario parar la operación y reponer las tiras afectadas.

- Aumento en el porcentaje de humedad del aire.

Cuando se incrementa la humedad del aire que se suministra al horno hasta un 80 %, se cumple con la norma de agotamiento de HgS en el residual.

- Aumento de la concentración de sulfuro de mercurio en el lodo mercurial a procesar, por encima del valor considerado para el diseño.

Cuando aumenta la concentración inicial de HgS en la torta a procesar hasta un 18 % es posible cumplir con la especificación de HgS residual presente en la torta, para valores superiores habría que incrementar el tiempo de operación del horno, para poder cumplir con los requerimientos normativos del proceso. Para un aumento de un 50 % de HgS en el contenido inicial, el horno deberá operar durante 5 minutos más, después de las 4 h establecidas. Esto nos sugiere que hemos obtenido un diseño tecnológico robusto para este equipo.

## Etapa de condensación

En la figura 3 aparece el comportamiento del Tanque de Condensación, para las condiciones de operación y diseño, observándose que el volumen de Hg condensado (Vmc) aumenta con el tiempo a partir de concluir la etapa del horno (4 h de operación) hasta que se mantiene constante, significando que ya se produjo su condensación completa.

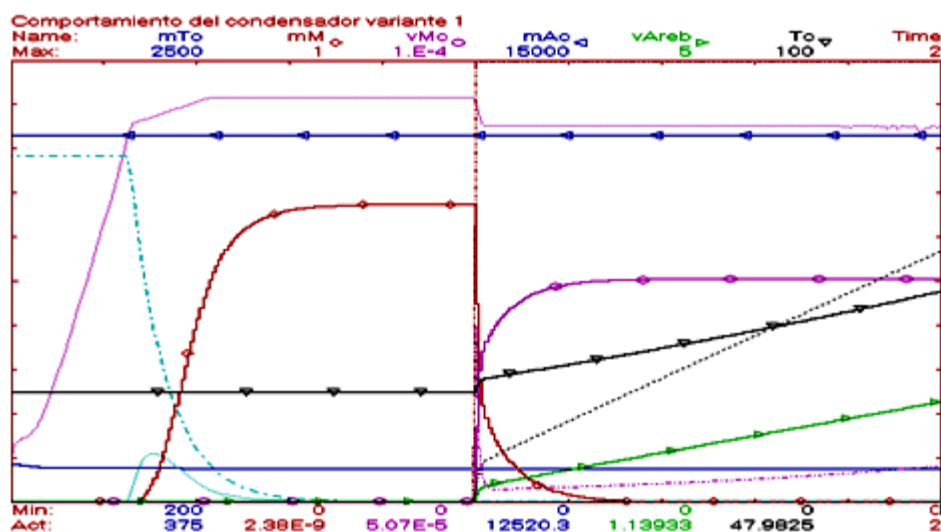


Fig. 3 Comportamiento del tanque de condensación.

Una vez mostrado el comportamiento del condensador para las condiciones de diseño, se estudió su comportamiento ante los siguientes cambios:

- Aumento en la humedad del aire que se suministra al horno.
- Aumento de la concentración de sulfuro de mercurio en la torta mercurial

### Análisis de los resultados alcanzados

- Aumento en la humedad del aire que se suministra al horno.

A causa de un posible aumento en la humedad del aire hasta un 80 %, el volumen de agua de reboso que se obtiene es el doble, del valor que se alcanza para las condiciones de operación, pero atendiendo a la capacidad que tiene el tanque de reboso por diseño.

- Aumento de la concentración de sulfuro de mercurio en la torta mercurial.

Este cambio, no influye negativamente en el comportamiento del condensador, ya que el incremento en la masa de sulfuro de mercurio, si bien produce un aumento de Hg evaporado, este condensa y posteriormente sedimenta antes de que concluya el tiempo de operación establecido para este equipo.

### Conclusiones

1. La planta de tratamiento térmico propuesta, representa una alternativa factible desde el punto de vista económico puesto que se logra recuperar la inversión realizada en menos de un año.
2. Se garantiza el nivel permisible de concentración de mercurio residual de  $231 \text{ mg/m}^3$ , siendo este el valor establecido según la norma TCLP, legislada por la Agencia de Protección Ambiental (EPA).
3. Mediante la simulación de todas las etapas del tratamiento térmico se pudo estudiar de manera aproximada el comportamiento de estos procesos, considerando un margen de incertidumbre representativo.
4. En este trabajo se propone el diseño tecnológico de la planta de tratamiento térmico, para los lodos mercuriales confinados en nichos en la electroquímica de Sagua, representando los criterios básicos para su posterior implementación.
5. Del análisis económico realizado se obtuvo que para una planta de tratamiento térmico que trabaje 24h/día con una capacidad de 3toneladas/día de lodo mercurial tiene los siguientes costos:

Costo total de inversión: 221 600,00\$

---

Costo total de producción: 123 400,00\$/año

Ganancia: 367 200,00 \$/ año

Período Mínimo de Pago: 0,6 años

Los costos e indicadores económicos mostrados anteriormente fueron calculados, considerando la planta propuesta, como adjunta de la propia ELQUIM, destinada a tratar sus residuales industriales, específicamente los lodos mercuriales.

## Bibliografía

1. UNEP: Report of the Global Mercury Assessment Working Group on the Work of its First Meeting, Geneva, Switzerland, 9-13.2005.
2. Fergusson. J.E: "The Heavy Elements Chemistry". Environmental Impact and Health Effects, Pergamon, Oxford, 1990.
3. Cruz C. G., "Estudio de los fenómenos de transporte en la reacción de tostación del cinabrio". Tesis doctoral. España, 1985.
4. Hodgeman, C. D. "Handbook of Chemistry and Physics". Cleveland, Ohio. 1962.
5. Treybal R. E. Operaciones con transferencia de masa. 1ra Ed, Editorial Pueblo y Educación. Ciudad de La Habana.1980.
6. Perry. R.H. *Chemical Engineering Handbook*. 6th Ed, 1999.
7. Walas, S.M., "Chemical Process Equipment". Editorial Butterworth Series in Chemical Engineering, 2002.
8. Ulrich, G.D., *Diseño y Economía de los Procesos de Ingeniería Química*. Edición Revolucionaria, 1986.
9. Peters, M.S. *Plant Design and Economics for Chemical Engineer*. Edición Revolucionaria. 2003.
10. Busto, Y.Y. *Propuesta de Alternativa y diseño de planta para el tratamiento de residuales mercuriales confinados en nichos en la Electroquímica de Sagua*. Trabajo de Diploma, UCLV, 2005-2006.