

EFLUENTE LÍQUIDO (WL) DE LA TECNOLOGÍA DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA: ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO

The liquid effluent (WL) from acid leaching process: alternatives of treatment

Florlibar Cueto Romero
Eulalia Rondón Medina
Rosario Fuentes Camacho

E-mail: fcueto@cil.moa.minbas.cu
Centro de Investigaciones del Níquel

RESUMEN

El residual conocido como WL (*waste liquor*) se genera en la tecnología de lixiviación ácida de minerales lateríticos que aplica la empresa Pedro Sotto Alba (Compañía Moa Nickel S.A.) para precipitar el níquel y el cobalto en forma de sulfuros. Este residual se descarga al río Cabañas con una concentración de metales, acidez y temperatura que superan las normas ambientales de vertimiento. En este trabajo se analizan las principales variantes de tratamiento que han resultado del estudio de esta problemática y se propone un nuevo proceso desarrollado en el Centro de Investigaciones del Níquel.

PALABRAS CLAVE: Residual WL, impacto ambiental, lixiviación ácida, tratamiento de residuales.

ABSTRACT

The residual known as WL (*waste liquor*) is generated at the acid leach technology that is used in Pedro Sotto Alba interprice (actually Moa Nickel S.A.) during nickel and cobalt precipitating in the sulfide plant. The WL with a metals concentration, acidity and temperature that overcomes the environmental norms is discharged at Cabaña river. This article shows an analysis of the main alternative carried out with the purpose to decontaminate waste liquor, as well as the description of a new process developed in the Nickel Research Center.

KEY WORDS: Waste WL, environmental impact, acid leaching, residual treatment.

INTRODUCCIÓN

En Moa, provincia de Holguín, la empresa niquelera Comandante Pedro Sotto Alba (ECPISA), actual compañía mixta cubano-canadiense Moa Nickel S.A., procesa minerales lateríticos mediante la tecnología de lixiviación ácida a presión para obtener sulfuros de níquel y cobalto. Esta empresa tiene una alta eficiencia de extracción y recuperación de níquel y cobalto (90-92 %) con un costo de producción favorable, lo que le ha permitido mantener su nivel competitivo en el mercado. Sin embargo, para afianzar su posición en éste y expandir sus niveles productivos, debe resolver un problema ambiental de gran impacto: la neutralización del licor residual conocido como WL (*waste liquor*) que se genera durante la etapa de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto. Este residual es de coloración azulosa y olor desagradable por su contenido de sulfuro de hidrógeno (H_2S). Posee una temperatura de 90 - 95 °C, contiene partículas en suspensión de sulfuros de Ni y Co, gran acidez y varios metales disueltos. En la actualidad se vierte al río Cabañas, contaminando sus aguas, las del río Moa y las del litoral, además de la atmósfera.

En sus inicios el WL se vertía directamente al mar. Por medio de una tubería de barro, se enviaba por gravedad a una instalación situada cerca de la costa, donde se mezclaba con agua de mar para disminuir (por dilución) la concentración de los elementos contaminantes antes de echarlo al mar (Simons, 1956; Engle, 1958). Posteriormente, a finales de la década

del sesenta del pasado siglo y debido al deterioro de la tubería de barro, se colocó una de titanio entre la planta de sulfuros y el río Cabañas, con lo que se inició así la descarga directa al río.

Varios trabajos de investigación han sido realizados con el propósito de tratar el WL y/o recuperar algunos metales o compuestos. Entre ellos cabe mencionar la utilización del WL en el lavado del mineral lixiviado en la ECPSA (Sóbol y otros, 1978); la neutralización con carbonato e hidróxido de calcio (Lavadié y otros, 1986; Barrabeitty, 1995; Bobes *et al.*, 1995. com. esc.); la descontaminación del WL y la obtención de yeso e hidróxido de aluminio (García y Lavadié, 1987); la neutralización con amoníaco y otros reactivos (Barrabeitty y otros, 1990); la neutralización con serpentina calcinada (Granda, 1986); la recuperación de alúmina (Álvarez, 1989), y la recuperación de metales en forma de compuestos químicos (Sosa y Bassas, 2001). Sin embargo, por diversas razones, entre las que sobresalen las de carácter técnico-económico, no se ha aplicado ninguno de estos procesos, exceptuando de esta generalización el procedimiento de Sóbol y otros (1978) que fue aplicado durante algunos años.

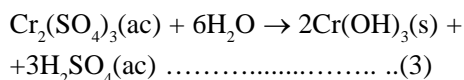
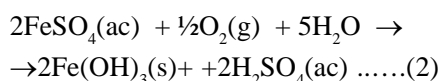
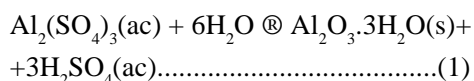
En este artículo se exponen las principales limitaciones de las variantes investigadas hasta el momento y se propone un nuevo proceso, que consiste en neutralizar el WL con carbonato e hidróxido de calcio y con colas del proceso carbonato amoniacal empleado por la otra empresa niquelera que opera en el territorio (la Comandante Ernesto Che Guevara).

Impacto ambiental ocasionado por el licor WL

El licor WL contamina la atmósfera con el sulfuro de hidrógeno (H₂S) que se evapora en la zona de vertimiento, impregnando el aire de un olor muy desagradable que se percibe en varios repartos del municipio.

La tabla 1 muestra la composición química del WL.

Las afectaciones que provoca el WL sobre la flora y la fauna de los ríos y el mar es un hecho conocido (Martínez y otros, 1989). Además del ácido sulfúrico libre que posee el residual, se genera una cantidad adicional como resultado de la hidrólisis de metales a medida que se diluye en los ríos y el mar, y se incrementa el pH, lo que provoca a la vez la precipitación de estos metales en el litoral. Entre las reacciones que se producen están las siguientes:



La alta carga contaminante del WL altera el ecosistema costero de Moa. Los grandes volúmenes que se generan diariamente modifican la temperatura del agua y la contaminan con metales y ácido. Al aumentar el pH por efecto de la dilución ocurre la hidrólisis de varios metales, y los sólidos en suspensión que se forman enturbian el agua, precipitan, y afectan la flora y la fauna. El ácido sulfúrico reacciona con el material calcáreo existente en la zona, y da lugar a la formación de nuevos productos: sulfato de calcio (CaSO₄·2H₂O) y dióxido de carbono (CO₂). Así, sucesivamente, ocurren varias reacciones y procesos diferentes que inciden sobre el medio ambiente, sin descartar la posible acumulación de metales pesados en algunas especies marinas.

Investigaciones realizadas para el tratamiento del WL

Los estudios dirigidos a tratar el licor WL comenzaron a inicios de 1960. Los esquemas desarrollados en este período se distinguen principalmente por los reactivos neutralizantes empleados y por los subproductos que se proponen obtener (Al, Mn, CaSO₄, Ni, Co) para disminuir el costo de operación del proceso.

Entre los primeros trabajos cabe mencionar el de Sóbol y otros (1978), que propone utilizar WL en el proceso de lavado del mineral lixiviado en la planta de lavaderos de la ECPSA. Este resultado fue aplicado durante diez años y permitía eliminar el sulfuro de hidrógeno al 40 % del WL, y neutralizar una parte del

TABLA 1. PRINCIPALES COMPONENTES DEL LICOR RESIDUAL WL	
Elementos	Concentración, mg/L
Ni	30 - 40
Co	5 - 8
Fe	500 - 800
Mg	2 500 - 3 000
Mn	1 200 - 1 700
Al	4 000 - 5 000
H ₂ SO ₄	7 000 - 8 000

ácido sulfúrico libre al reaccionar con el óxido de hierro y con los sulfatos básicos de aluminio de las colas. También se lograba recuperar cierta cantidad de níquel y ahorrar agua durante el proceso. Sin embargo, la alta acidez del WL corroía los mecanismos de los sedimentadores por lo que se abandonó este proceder.

Uno de los esquemas más sencillos, que permite alcanzar resultados satisfactorios en cuanto al grado de neutralización que se logra, es el tratamiento del WL con coral y cal (Lavadié, y otros, 1986; Lavadié J. M., 1995; Barrabeitty, 1995; Bobes *et al.*, 1995, com. esc.). La dificultad para aplicar este método radica en su elevado consumo de carbonato de calcio y alto costo cuando no se obtienen otros productos (aluminio, cromo, yeso, u otros materiales) comercializables a partir de los precipitados que se forman durante la neutralización.

Otro método propuesto (Granda, 1986; Alfonso, 1995, com. esc.) consiste en neutralizar el WL con serpentina calcinada. La esencia de este procedimiento radica en calcinar previamente la serpentina para formar óxido de magnesio activo, que tiene propiedades básicas. Las colas resultantes de la reacción de neutralización se envían a la planta de lixiviación de la propia fábrica, para extraerle el níquel y el cobalto con el ácido sulfúrico presente en la pulpa de mineral. Esta variante permite neutralizar el WL hasta pH entre 5 y 6, y separar una cantidad apreciable de los elementos contaminantes contenidos en el mismo; además, facilita la extracción del níquel y el cobalto de la serpentina (mineral que la tecnología ácida no asimila actualmente). Su dificultad radica en el elevado número de operaciones que requiere: extracción de serpentina; preparación y calcinación; neutralización del WL, separación líquido/sólido e incorporación de la cola de serpentina al proceso de lixiviación ácida de la fábrica, y la complejidad de algunas de éstas.

La Universidad de Oriente realizó una investigación para el aprovechamiento integral del WL (Barrabeitty y otros, 1990) utilizando amoniaco y caliza como reactivos neutralizantes. En este estudio se plantea obtener sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), a la vez que se descontamina el WL. Este esquema también requiere varias etapas, la instalación es voluminosa y tiene un costo capital elevado.

Otro procedimiento en fase de estudio (Chalkley, *et al.*, 2000, com. esc.) consiste en transportar el WL (ya sea sin neutralizar, parcialmente neutralizado, o mezclado con las colas de mineral del proceso ácido) hasta un tanque situado cerca de la costa, para disminuir en

él la concentración de las sustancias contaminantes disueltas en el WL mediante dilución con agua de mar.

La escasa información disponible sobre los indicadores ambientales, técnicos y económicos que ofrece esta propuesta, dificulta realizar una valoración de la misma en el marco de este trabajo.

Además de los estudios mencionados se han realizado otros con el propósito de tratar el WL, como son: el empleo de métodos bacteriológicos (tiene como principal dificultad el relacionado con el alto volumen de WL – alto tiempo de retención necesario); el empleo de solventes orgánicos, y el uso de resinas de intercambio iónico.

Como puede observarse, la mayoría de los procedimientos analizados tienen entre sus objetivos: eliminar la acidez, precipitar los metales disueltos en el WL y recuperar a la vez algún compuesto o elemento químico. Vale decir que aunque varias de las propuestas mencionadas logran resultados satisfactorios, su aplicación industrial se dificulta de forma considerable desde el punto de vista técnico y/o económico; de ahí la conveniencia de desarrollar esquemas cada vez más eficientes o viables integralmente, con una mejor interrelación entre los indicadores técnicos, económicos y ambientales.

En la actualidad uno de los aspectos fundamentales que se tiene en cuenta al diseñar nuevas plantas con tecnología de lixiviación ácida en el ámbito mundial es precisamente el tratamiento que se dará a los residuales del proceso.

La ECPSA fue la única planta de tecnología ácida en el mundo hasta la década del noventa del siglo xx. A partir de esta fecha comenzaron a operar tres plantas en Australia: Cowse Nickel Project, Bulong Nickel Project y Murrin Murrin Nickel Project. La planta de Cowse realiza la precipitación del Ni y el Co en forma de hidróxido a partir del licor lixiviado, por lo que la solución queda neutralizada en varias etapas en el propio proceso productivo. Bulong extrae el Ni y el Co con solventes orgánicos directamente a partir del licor lixiviado, incluyendo también la neutralización de la solución al realizar estas operaciones. Y Murrin Murrin, con un proceso mucho más parecido al de la ECPSA, precipita el Ni y el Co en forma de sulfuros y realiza la neutralización de la solución al final del proceso. Los neutralizantes principales que utilizan estas plantas son calcrete, carbonato e hidróxido de calcio, reactivos que clasifican entre los más baratos y que son abundantes en ese país.

La tabla 2 resume las principales variantes propuestas para el tratamiento del WL en la ECPSA.

Nueva propuesta para neutralizar el WL

Una nueva propuesta para neutralizar el WL se desarrolla actualmente en el Centro de Investigaciones del Níquel (CEINNIQ), la cual consiste en neutralizar el WL con colas del proceso carbonato amoniaco (Caron) que se generan en la otra planta niquelera del territorio. Con esta propuesta se logra aumentar el pH del WL desde 1,0 – 1,2 hasta 3,7 unidades (Fig. 1), el ácido sulfúrico y el sulfhídrico del residual quedan neutralizados y se precipita del 50 al 60 % del aluminio y el cromo. Las colas neutralizan el WL en un 40 % aproximadamente, lo que permite reducir el consumo de otros reactivos de uso tradicional (CaCO₃, NH₃ u otros de alto costo).

Otra ventaja de la variante de tratamiento que se propone es que permite extraer de las colas, durante la neutralización del WL, del 25 al 35 % del níquel y del 40 al 50 % del cobalto, con lo que se recuperan así valores metálicos importantes toda vez que la concentración de estos metales en el WL, después del tratamiento con las colas (a pH 3,7), es de 150 a 250 mg/L de Ni y de 70 – 100 mg/L de Co.

La neutralización parcial del WL (hasta pH 3,7) con colas de la planta de recuperación de amoniaco de la fábrica Che Guevara y el completamiento de la neutralización (hasta pH 7,5) con carbonato e hidróxido de calcio unido a la recuperación de Ni y el Co de las colas, hacen de esta variante una atractiva opción por considerar para su aplicación a escala industrial. A ello hay que agregar que la distancia que media entre ambas fábricas es de sólo seis kilómetros.

Es importante aclarar que, a diferencia del proceso ácido, la extracción de Ni y Co en el proceso Caron alcanza sólo del 75 – 80 % para el

TABLA 2. VARIANTES TECNOLÓGICAS PARA DESCONTAMINAR EL LICOR RESIDUAL WL

Variantes	Ventajas	Desventajas
Uso de WL en el lavado del mineral lixiviado (Sóbol y otros, 1978).	Procedimiento sencillo. Reduce en un 40 % el volumen de WL para tratar posteriormente.	Alta corrosión en los equipos.
Neutralización con carbonato e hidróxido de calcio (Lavadié y otros, 1986).	Proceso sencillo, adecuado nivel de neutralización.	Alto costo de operación, alto consumo de carbonato de calcio.
Neutralización con NH ₃ y caliza (Barrabeitty y otros, 1990).	Se neutraliza el WL y se obtienen a la vez varios subproductos.	Alto costo capital, varias operaciones. No es un proceso sencillo.
Neutralización con serpentina calcinada (Granda, 1986; Alfonso, 1995, com. esc.).	Costo de operación favorable. Se recupera Ni y Co de la serpentina.	Es compleja, requiere varias operaciones unitarias.
Disposición del WL en aguas profundas a través de un "emisor submarino" (Chalkley <i>et al.</i> , 2000, com. esc.).	No genera residuos sólidos para almacenar en tierra. No es muy complejo.	Impacto ambiental no definido. No se recupera ningún subproducto.
Neutralización con colas de la fábrica Che Guevara, carbonato e hidróxido de calcio.	Aceptable relación entre los indicadores técnicos, económicos y ambientales.	Incremento del contenido de azufre en las colas.

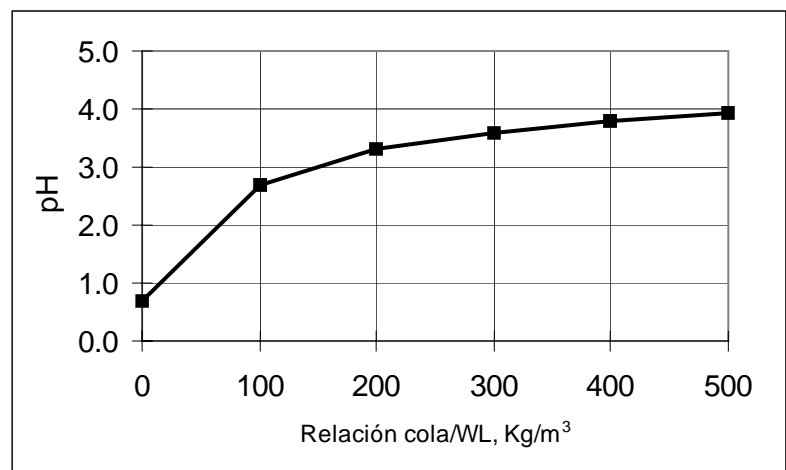


Figura 1. Incremento del pH del WL durante la neutralización con colas de mineral de la fábrica Che Guevara (Agit.: 10 min.; Temp.: 80 °C).

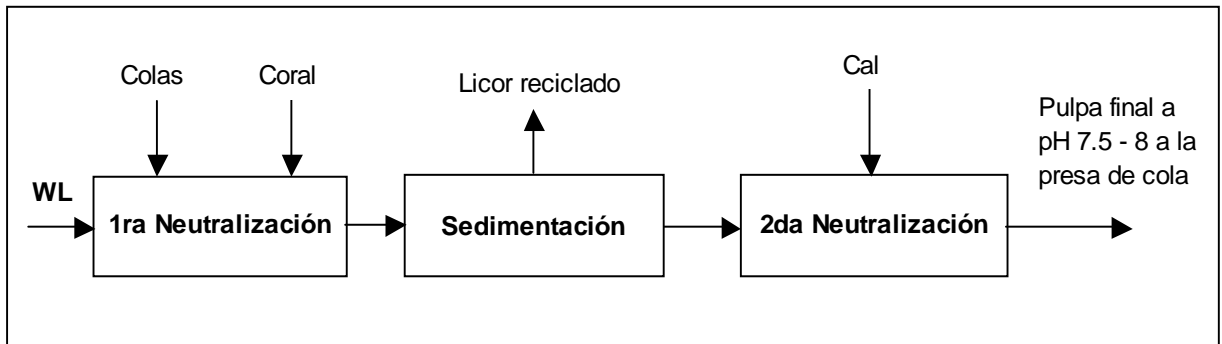


Figura 2. Flujograma de operaciones de la neutralización del WL con colas de mineral de la fábrica Che Guevara, y con carbonato e hidróxido de calcio (Variante 1).

Ni y del 20 al 25 % para el Co, lo que hace que la concentración de estos metales en las colas sea relativamente alta (0,3 – 0,4 % de Ni y 0,09 – 0,1 % de Co).

El esquema general que se ha concebido para aplicar industrialmente esta propuesta (Fig. 2), prevé neutralizar el WL hasta pH ~3,7 con colas; seguir neutralizando en una misma serie de reactores con carbonato de calcio hasta pH 5 – 5,5 para precipitar del licor, el hierro, el aluminio y el cromo que aún quedan en solución y continuar incrementando el pH del licor que forma la suspensión con hidróxido de calcio hasta 7,5 – 8,0, y así separar el Mn y otros metales que se encuentran disueltos en menor concentración.

El agua residual que compone la pulpa final neutralizada con hidróxido de calcio posee 0,5 mg/L Ni; 0,3 mg/L Co; 0,1 mg/L Al; 0,08 mg/L Cr; 3 mg/L Fe; 0,07 mg/L Zn, y 17 mg/L de Mn. Una vez que sedimenten las colas, el agua residual rebosaría de la presa y descargaría al mar.

El esquema incluye una etapa intermedia de sedimentación, en la cual el licor de reboso (a pH ~5) se recicla a la ECPSA; de esta manera se ahorra agua en el proceso industrial y, a la vez, se recupera parte del níquel y el cobalto extraído de las colas. La cantidad de Ni y Co por recuperar a partir de la solución reciclada supera las 700 y 250 toneladas al año, respectivamente.

Esta propuesta tiene como desventaja el incremento del contenido de azufre en las colas (0,5 - 3 %), el cual será más o menos intenso en dependencia de la variante que se aplique.

Variantes del tratamiento del WL

Durante el estudio de esta variante de tratamiento del residual WL se ensayaron diferentes formas para encontrar la óptima. A continuación se describe en orden de importancia cada una de ellas:

Variante 1

1. Neutralizar el WL hasta pH ~ 5 con colas y coral en una etapa, y sedimentar la pulpa;
2. Sustituir el agua de las plantas de lavaderos y espesadores de pulpa de la ECPSA con licor de reboso del sedimentador.
3. Neutralizar con cal la pulpa espesada y enviarla a la presa de cola de la fábrica Che Guevara (ver Fig. 2).

Variante 2

1. Neutralizar el WL hasta pH 5 con colas y coral en una etapa, y sedimentar la pulpa conjuntamente con las colas de la ECPSA (en un mismo depósito o presa de cola).
2. Sustituir el agua de las plantas de lavaderos y espesadores por licor de reboso de la presa, y neutralizar con cal el licor sobrante.

Variante 3

1. Realizar una primera etapa de neutralización con colas y sedimentar la pulpa en una presa o depósito de colas.
2. Neutralizar con coral la solución de reboso de la presa hasta pH ~5 y sedimentarla.
3. Sustituir el agua de las plantas de lavaderos y espesadores por licor de reboso de la etapa anterior.
4. Neutralizar con cal la solución sobrante no reciclada.

Variante 4

1. Eliminar la acidez del WL con colas y sustituir el agua de la planta de lavaderos con la pulpa formada (se forma una pulpa de 1-2 % de sólido).
2. Neutralizar el volumen sobrante de WL con la otra porción de cola, y con coral y cal.
3. Sustituir el agua de la planta de preparación de pulpa por licor parcialmente neutralizado.

Variante 5

1. Neutralizar el WL con colas, coral y cal en una sola etapa, y enviar la pulpa a la presa de cola de la fábrica Che Guevara o a otro depósito.

La última es la variante más sencilla, pero tiene mayor costo de operación que las anteriores debido a que no se recuperan metales. Las primeras cuatro han sido estudiadas experimentalmente a escala de laboratorio y de banco, y la primera a escala de miniplanta.

CONCLUSIONES

1. Las variantes de tratamiento del licor de desecho WL, propuestas hasta el momento, no guardan una adecuada relación entre sus indicadores técnicos, económicos y ambientales, lo que las hace poco factibles para su aplicación práctica.
2. La variante tecnológica propuesta de neutralización del WL con colas de mineral de la fábrica Che Guevara, carbonato e hidróxido de calcio, ofrece una favorable relación en sus indicadores ambientales, técnicos y económicos. Es relativamente sencilla, y a la vez que resuelve el problema ambiental que produce el residual WL, permite recuperar valores metálicos de las colas del proceso Caron y ahorrar agua en el proceso ácido.
3. La neutralización del residual WL hasta valores neutros de pH significa mejora ambiental para el territorio de Moa, toda vez que permite el restablecimiento paulatino de la flora y la fauna en los lugares actualmente afectados, la descontaminación de las aguas fluviales y marinas, y un aprovechamiento más racional de las menas lateríticas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÁLVAREZ, O.J., 1989: "Estudio económico de la recuperación de alúmina del licor residual de la planta de Moa". Informe del Centro de Investigaciones y Proyectos para la industria minero-metalúrgica, La Habana, 22 pp.
- BARRABEITTY, R., 1995: "Proceso de tratamiento del licor WL con caliza e hidróxido de calcio". I Taller sobre el Tratamiento del Licor Residual WL, Moa Nickel S.A. (Pedro Sotto Alba), Escuela Superior de Cuadro del Níquel, Moa, septiembre 1995.
- BARRABEITTY, R., V. S. LANDAZURY, J. A. FERNÁNDEZ, 1990: "Aprovechamiento integral del licor de desecho de la fábrica Comandante Pedro Sotto Alba", Informe de investigación, Universidad de Oriente, 101 pp.
- ENGLE, L. F., 1958: "Sulphide Waste Liquor disposal system preliminary design study Moa Bay", New Orleans, USA, Archivo técnico CEPRONI.
- GARCÍA, R., R. LAVADIÉ, 1987: "Esquema de descontaminación del WL basado en la obtención de yeso de alta calidad e hidróxido de aluminio de los precipitados mediante hidróxido de sodio", Informe de investigación, Empresa Comandante Pedro Sotto Alba, 15 pp.
- GRANDA, O., 1986: "Aprovechamiento de la serpentina níquelífera en la neutralización del WL", Informe de investigación, Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica, 36 pp.
- LAVADIÉ, J. M., 1995: "Tecnología de tratamiento del licor WL con pulpa de sedimentos coralinos y cal", Investigación presentada por la Universidad de La Habana al Taller sobre Tratamiento del Licor Residual WL, Moa Nickel S.A. (Pedro Sotto Alba).
- LAVADIÉ, J. M. S., VIRGINIA, R. GARCÍA, 1986: "Tratamiento de residuales del combinado Pedro Sotto Alba", Informe de investigación, Empresa Comandante Pedro Sotto Alba, 13 pp.
- MARTÍNEZ, M. C., I. CORTÉS N., R. PÉREZ D., 1989: "Contenido de metales pesados en los sedimentos de la zona litoral de la región de Moa", Informe de investigación del Instituto de Oceanología, Academia de Ciencias de Cuba, 17 pp.
- SIMONS, C. S., 1956: Waste Liquor disposal line. Freeport Sulphur Company, New Orleans, USA, en: Archivo Técnico del Centro de Proyectos del Níquel, Moa, Cuba.
- SÓBOL, S., R. GAFAROV, I. LÓPEZ, 1978: "Aplicación industrial de la tecnología del lavado reductor de las colas del mineral lixiviado". Reporte de investigación no. 564, Ministerio de Minería y Geología, Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica, 60 pp.
- SOSA, M. Y P. BASSAS., 2001: "Recuperación de metales del licor de desecho WL en forma de compuestos químicos", *Minería y Geología*, 18 (3-4):107-112.