

Valorización de lodos residuales de la producción de sulfato de manganeso en Quintal S.A.

Norberto Carlos Acuña Molina*

* Ingeniero Químico. MSc Ingeniería Ambiental. Profesor Universidad Autónoma del Caribe
norberto_carlos@yahoo.com

RESUMEN

En Quintal S.A, empresa manufacturera del sector químico, se generan lodos residuales del proceso de producción de sulfato de manganeso, con los cuales se realizaron los ensayos a escala de laboratorio para el aprovechamiento de estos en la fabricación de ladrillos cerámicos tipo gres. Se realizaron pruebas de toxicidad mediante la técnica TCLP [2] y además se aplicó la técnica de clasificación según el Cepis (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental) de los cuales no se evidenció presencia de metales de interés sanitario, pero se alcanzó a determinar la toxicidad del manganeso para organismos acuáticos y fuentes de agua.

Se moldearon ladrillos con concentraciones al 10%, 20% y 30% y horneados a 800, 900 y 1000°C, al material obtenido se le realizaron pruebas de resistencia a la comprensión y absorción de agua, superando las especificaciones de NTC para los valores mínimos requeridos.

Palabras clave: Valorización, manganeso, lodos, ladrillos cerámicos, toxicidad.

ABSTRACT

The manufacture of gres ceramic brick in a scale lab using residuals muds obtained in the production of manganese sulphate in the chemical industry Quintal S.A. is the purpose of this study.

It was carried out toxicity test by using TCLP technique [2], and waste classification test, according to CEPIS, where the presence of hazardous metals was not detected. But the toxicity in aquatic organisms was determined. Bricks with 10%, 20% and 30% of muds were molded and heated to 800°C, 900°C and 1000°C in a kiln. It was carried out strength compression a water absorption test where the results exceed the specifications described in the NTC (Colombian technical standard).

Key words: Valorization, manganese, muds, ceramics bricks, toxicity

1. INTRODUCCIÓN

La generación de residuos sólidos se ha convertido en una de las debilidades de las empresas, pues generan un impacto negativo de las actividades que estas pueden realizar.

La valorización es una alternativa de gestión de residuos sólidos que ha tenido su mayor auge en Europa, favorecido por medidas que como la directiva europea

271/CEE/291, prohíbe el vertido de residuo sólidos al mar, que tienden a buscar soluciones convincentes y aceptables socialmente. En Latinoamérica se han realizado algunas investigaciones de tipo académico para lodos de aguas residuales y lodos industriales.

La práctica de valorización de residuos sólidos más generalizada es la de producción de abonos, para aplicación en cultivos, sin embargo las características de algunos de estos residuos no permiten este uso, es allí

donde se presenta como otra opción la ceramización o vitrificación, en el cual se inmoviliza el contaminante dentro de una matriz cerámica.

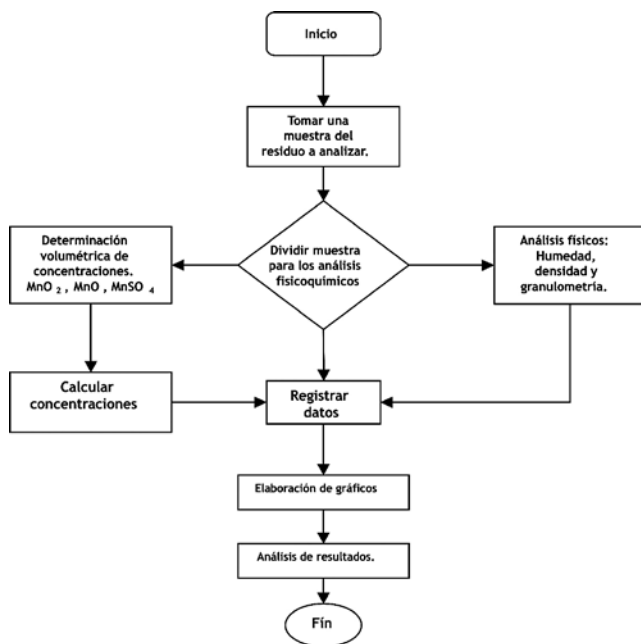
El trabajo se inició con la caracterización de los lodos, la identificación de la toxicidad del material, el desarrollo del proceso de horneado mediante el control de las variables del proceso, evaluando al final las características de calidad del producto bajo la Norma Icontec para materiales de construcción.

METODOLOGÍA

Caracterización de los lodos residuales de sulfato de manganeso

La rutina de muestreo se realizó en un período de siete días para abarcar, durante este tiempo, las variaciones que normalmente puedan presentarse durante la producción. El procedimiento se realizó de acuerdo con la figura 1.

Figura 1. Procedimiento de muestreo y análisis de laboratorio.

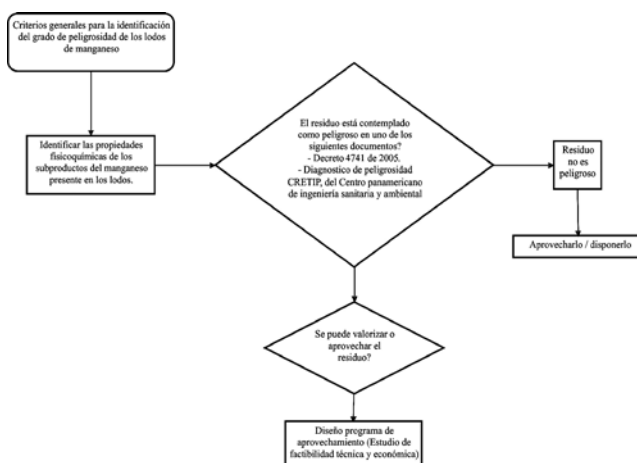


Se caracterizó el perfil granulométrico de los lodos, humedad, densidad aparente, y determinación de la concentración de dióxido de manganeso y sus subproductos monóxido de manganeso y sulfato de manganeso.

Grado de peligrosidad del lodo

Se evaluaron propiedades fisicoquímicas del dióxido de manganeso, sulfato de manganeso y monóxido de manganeso, además se aplicó la metodología de clasificación cualitativa de residuos peligrosos [2] Cretip (Corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, patogenicidad). La figura 2, describe el método de clasificación aplicado.

Figura 2. Flujograma de identificación del grado de peligrosidad de los lodos de manganeso.



Variables críticas del proceso de elaboración de los ladrillos

Para los ensayos se fijaron los siguientes parámetros: Humedad antes de la extrusión, humedad de secado y temperatura de secado. Las pruebas se desarrollaron para concentración de lodos al 20 y 30% variando la temperatura de horneado según la tabla 1.

Tabla 1. Dosificación de lodos y temperatura de cocción de los ladrillos para ensayos de laboratorio.

Muestra No	Concentración de lodos	Temp. 1 °C	Temp. 2 °C	Temp. 3 °C	Temp. 4 °C	Temp. 5 °C
01	20%	500	600	700	600	500
02	20%	500	700	800	700	500
03	20%	500	700	900	700	500
04	30%	500	600	700	600	500
05	30%	500	700	800	700	500
06	30%	500	700	900	700	500

Determinación de la calidad alcanzada del material cerámico

El producto obtenido se sometió a evaluación de propiedades de resistencia mecánica clásica, de acuerdo a la Norma técnica colombiana NTC 4205 (referencia Unidades de mampostería de arcilla cocida. Ladrillos y bloques cerámicos).

RESULTADOS

Caracterización de los lodos residuales de sulfato de manganeso

Los ensayos realizados a las muestras arrojaron los siguientes resultados según la figura 3. Los datos de granulometría determinados a los lodos de sulfato de manganeso, se resumen en la tabla 2.

Figura 3. Caracterización de lodo de sulfato de manganeso.

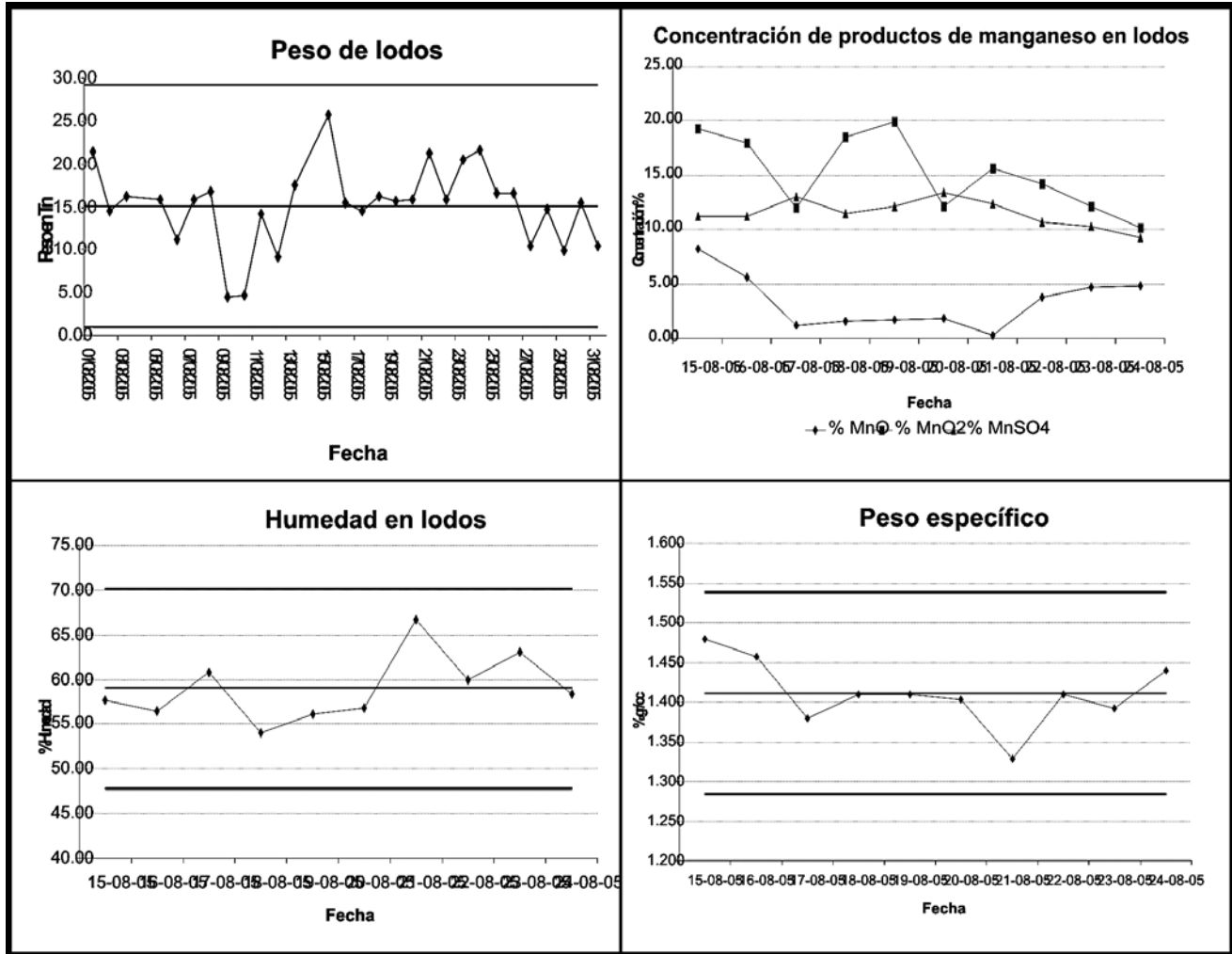


Tabla 2. Granulometría de los lodos.

No de malla	Diámetro de partícula. mm	10/10/2005		11/10/2005		12/10/2005		13/10/2005		14/10/2005		Promedio % Pasa
		% Reten.	% Pasa	% Reten.	% Pasa	% Reten.	% Pasa	% Reten.	% Pasa	% Reten.	% Pasa	
M100	0.15	0.2	99.8	0.06	99.94	0.11	99.89	0.19	99.81	0.08	99.92	99.87
M200	0.075	0.52	99.28	0.6	99.34	0.54	99.35	0.44	99.37	0.62	99.3	99.33
M325	0.045	3.84	95.44	3.82	95.52	3.79	95.56	3.26	96.11	3.54	95.76	95.68
M400	0.038	1.44	94	1.22	94.3	1.53	94.03	1.39	94.72	1.67	94.09	94.23

Grado de peligrosidad de los lodos

Aplicación de la matriz de clasificación de residuos peligrosos Cepis

La matriz de clasificación desarrollada por Cepis[1], clasifica los lodos de óxidos de manganeso de la siguiente manera:

Características de peligrosidad del residuo: corrosividad, reactividad, toxicidad, inflamabilidad, patogenicidad, Cretip: Residuo tóxico.

CIU, actividad industrial de acuerdo al sistema de Codificación Industrial Internacional Unificada de las Naciones Unidas: Código 35 fabricación de sustancias químicas y 3720 Industrias básicas de metales no ferrosos.

Tipo de tratamiento o disposición adecuado para el residuo: relleno, no se considera el tratamiento térmico o aprovechamiento.

Observaciones del tratamiento: desecado o solidificación.

Características de peligrosidad según el decreto 4741 de 2005 del ministerio del Medio Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y el RAS 2000

De acuerdo con las propiedades fisicoquímicas este producto no es inflamable ni volátil. La tabla 3 y 4 presenta los resultados del análisis de lixiviados.

Tabla 3. Determinación de metales en lodos del proceso de sulfato de manganeso monohidratado.

ENSAYO	RESULTADOS	UNIDADES	*VALOR DE REFERENCIA	TECNICA ANALITICA
Arsénico	<0,0001	mgAs/L	5.0	Prueba de TCLP + Absorción atómica
Bario	<0,001	mgBa/L	100.0	
Cadmio	0.12	mgCd/L	1.0	
Cromo	1.55	mgCr/L	5.0	
Selenio	0.001	mgSe/L	1.0	
Plomo	0.25	mgPb/L	5.0	
Plata	0.009	mgAg/L	5.0	
Mercurio	0.0005	mgHg/L	0.2	

Tabla 4. Determinación de metales en lodos del proceso de sulfato de manganeso en solución.

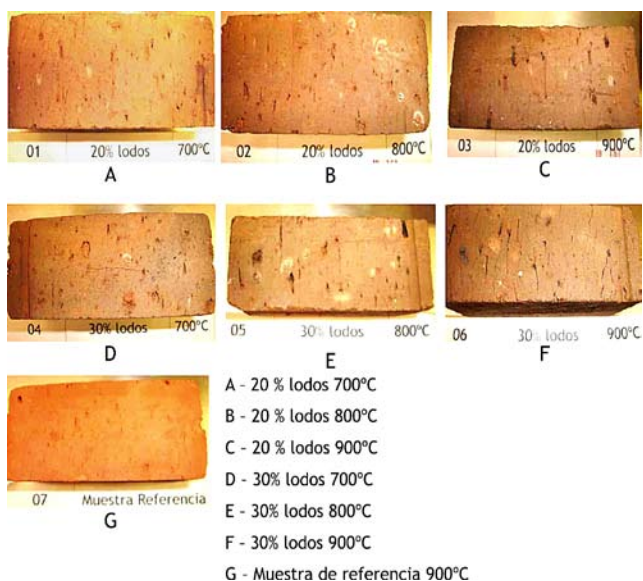
ENSAYO	RESULTADOS	UNIDADES	*VALOR DE REFERENCIA	TECNICA ANALITICA
Arsénico	<0,0001	mgAs/L	5.0	Prueba de TCLP + Absorción atómica
Bario	<0,001	mgBa/L	100.0	
Cadmio	0.11	mgCd/L	1.0	
Cromo	0.39	mgCr/L	5.0	
Selenio	0.001	mgSe/L	1.0	
Plomo	0.27	mgPb/L	5.0	
Plata	0.01	mgAg/L	5.0	
Mercurio	0.0009	mgHg/L	0.2	

Determinación de la calidad alcanzada del material cerámico

Para determinar la calidad alcanzada de los ladrillos con mezclas de lodos se tomó como base la calidad de los ladrillos de las mismas características pero libre de lodos, producidos por la ladrillera Barranquilla actualmente.

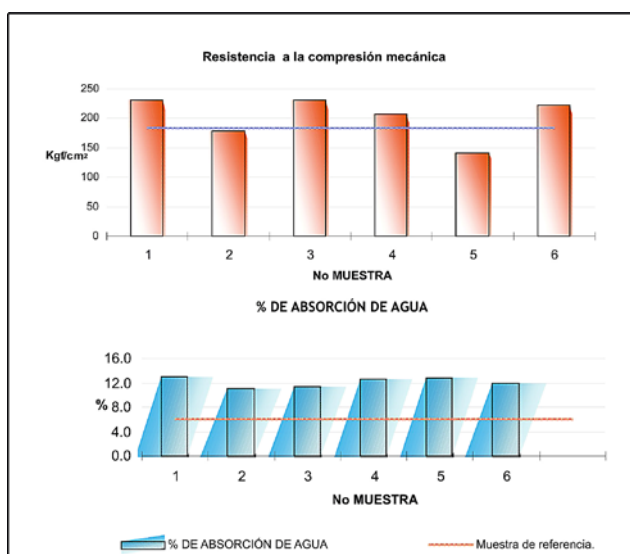
Apariencia física: Estos resultados los podemos observar de acuerdo con la figura 4.

Figura 4. Ladrillos después de cocción según las temperaturas de horneado y concentración de lodos.



Los datos de resistencia mecánica a la compresión y absorción de agua se resumen en la figura 5.

Figura 5. Resistencia a la compresión mecánica y absorción de agua de los ladrillos con mezclas de lodos al 20 y 30%.



ANÁLISIS DE RESULTADOS

Caracterización de los lodos de sulfato de manganeso

La producción promedio de lodos de sulfato de manganeso es de 15.12 toneladas por día, los cuales son sometidos a un proceso de tratamiento a base de aditivos poliméricos y tratamiento de separación física (sedimentación y separación centrífuga), con el objetivo de recuperar parte del sulfato de manganeso que permanece en solución.

El volumen de 10.72 m³ día, según el estudio de residuos sólidos realizado por la ANDI en la ciudad de Barranquilla el sector industrial produce 9115 toneladas de lodos anuales [12], los lodos de manganeso representan el 60.5% de la inferencia hallada.

La humedad promedio calculada es de 59.01%, presentándose un valor máximo de 66.71 y un mínimo de 54.10%. Se hace necesario diseñar un lecho de secado de lodos que permitan un manejo eficiente de los mismos, así como el ahorro de espacio.

Se determinó un peso específico de 1.410 gr/cc (1410 Kg/m³) como valor promedio, con el cual se calculó un volumen de lodos de 10.72 m³

El de dióxido de manganeso es el producto más representativo con un 50.52%, el sulfato de manganeso el 38.33%, y el monóxido de manganeso alcanza el 11.16 %. El sulfato de manganeso es soluble en agua, por lo cual su concentración en la muestra depende de la efectividad de los lavados que se le realicen a la muestra.

Las características granulométricas de los lodos de sulfato de manganeso la ubican como partículas finas con un porcentaje del 99.87% de sólidos que pasan la malla ASTM No 100. La figura 3 de distribución granulométrica de los materiales, presenta el porcentaje de materiales que se alcanzan a retener en las mallas y se observa que el 94.23% es de diámetro inferior de 0.038 mm.

Con estos valores de granulometría se puede asegurar que el material adicionado a los ladrillos tendrá un comportamiento de limo, siendo la distribución de frecuencia granulométrica de estos lodos prácticamente infinitesimal; su aplicación a los ladrillos favorecerá la disminución de su porosidad, y mayor plasticidad del material.

Grado de peligrosidad de los lodos

Se encontró como factor relevante la toxicidad del compuesto de manganeso, según la matriz de clasificación de residuos peligrosos Cretip del Cepis y los criterios del decreto 4741 de Mavdt, las pruebas de lixiviados no hallaron la presencia de sustancias de interés sanitario que le dieran carácter de peligroso. La ecotoxicidad del manganeso está demostrada por estudios científicos tanto para animales como las plantas.

Variables críticas del proceso de elaboración de los ladrillos

Las variables de control que garantizan el proceso de producción de ladrillos son: la humedad de la mezcla, la humedad de extrusión, la humedad de secado, la temperatura de cocción.

La humedad de la mezcla debe estar en un valor cercano al 15%, la cual permite la homogenización y extrusión del material, la humedad de secado debe estar cerca del 6% y la temperatura de cocción se maneja entre 900 y 1000 °C.

Determinación de la calidad alcanzada del material cerámico

Los resultados alcanzados se compararon de acuerdo con los requisitos exigidos por la NTC 4205 [9] para ladrillos y bloques cerámicos utilizados como unidades de mampostería.

Apariencia física (textura y color)

Los ladrillos elaborados, son macizos, con pequeñas perforaciones aleatorias que no sobrepasan el 25% de su volumen.

El dióxido de manganeso imprime una apariencia diferente a la alcanzada por el horneado de arcilla común, obteniéndose una variedad de colores que estuvo relacionado con la temperatura y la concentración de lodos de manganeso adicionada. La textura del producto no presentó efecto adicional, la figura 6 muestra un diseño realizado con ladrillos de diferentes tonalidades, trabajados con lodos de manganeso.

Figura 6. Diseño realizado con ladrillos de diferentes tonalidades, trabajados con lodos de manganeso.



De parte del fabricante, se expuso ante posibles clientes las muestras de los ladrillos generando la aceptación de parte de estos, por su aspecto novedoso y apto para el desarrollo de diseño arquitectónico.

Resistencia mecánica a la compresión

Para ladrillos macizos (M), se tiene que la resistencia mecánica debe ser mayor de 150 para unidades estructurales y de 100 para unidades no estructurales [9]. De acuerdo con la figura 5 se observa que las muestras satisfacen la resistencia mínima como unidades estructurales, excepto la muestra 5 (temperatura de cocción de 800°C y 30% de lodos), sin embargo funciona dentro del rango de material no estructural. Esto quiere decir que construcciones con las muestras 1,2,3,4 y 6 soportan cargas verticales y horizontales, mientras que la muestra 5 tiene aplicación para muros divisorios o de cierre limitados a su propio peso.

La muestra de referencia alcanzó una resistencia de 183.95 kg-f/cm², la cual es superior al valor de la norma en un 22.6%, mientras que la muestra del ladrillo de mezcla al 20% de lodos y cocción de 700°C obtuvo una resistencia de 231.65 kg-f/cm² que significa un 54.4 % por encima del valor estándar, por debajo en un 6.3% estuvo la muestra del ladrillo con cocción a 800°C y 30% de mezcla de lodos marcando una resistencia de 140.60 Kg-f/cm².

Absorción de agua

El valor de absorción máximo estimado por la norma es del 15% como valor máximo individual [9]. El valor máximo de absorción de agua fue 13% para la muestra de concentración de lodos del 20% y temperatura de 700°C correspondiente a un 13.33% por debajo del valor estándar, el menor valor alcanzado es de 11%, equivalente a un 26.7%, como se observa en la figura 5. El material puede ser expuesto a condiciones extremas de humedad.

CONCLUSIONES

Con la aplicación de lodos residuales de manganeso en una proporción del 20% a la mezcla de arcilla y arena y horneado a 900 °C se puede producir ladrillos cerámicos tipo gres, con características de calidad que superan los estándares de resistencia mecánica a la compresión y absorción de agua según la norma técnica colombiana NTC 4025. Los lodos tienen un potencial mercado para la industria de la construcción como aditivo para ladrillos. La tonalidad adquirida después de horneado es novedosa y ha generado especial interés de los industriales involucrados en el estudio.

No se evidenció la presencia de sustancias de interés sanitario, sin embargo, se determinó que la concentración de manganeso presente puede resultar perjudicial para los cuerpos de agua subterráneos y superficiales, atentando contra los ecosistemas y deteriorando la calidad del agua de abastecimiento para consumo humano.

BIBLIOGRAFÍA

Benavides Livia. Gestión de residuos peligrosos y el programa regional del Cepis. Cepis Publicaciones. <http://www.cepis.ops-oms.org/eswww/proyecto/repidisc/publica/hdt/hdt046.html>.

Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Guía para la definición y clasificación de residuos peligrosos. Cepis Publicaciones. <http://www.cepis.ops-ms.org/eswww/fulltext/gtz/defclarp/guiares.html>

Cusidó Joan y otros. Nuevos materiales cerámicos para la construcción mediante la valorización de lodos de aguas residuales urbanas: Proyecto Ecobrick. http://www.aepro.com/congresos/2000_1/pdf/CH01.pdf

Elías Castells Xavier. *Reciclaje de residuos industriales*. Díaz de Santos. Madrid, España. 2000.

Gerard Kiely. *Ingeniería Ambiental: fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. Mc Graw Hill. Madrid España.

Keller Wilfrid. El cromo en los residuos de curtiembres, inmovilización en material cerámico. Memorias: XIX Congreso Brasileiro de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.

LaGrega Michael D. y otros. *Gestión de residuos tóxicos*. Mc Graw Hill 1996. Madrid, España.

Ministerio del Medio Ambiente. Política Ambiental para la gestión integral de residuos peligrosos. 2005

Norma Técnica Colombiana NTC 4205. Icontec.

Prim Elivete y otros. Valorización de lodos de la industria textil como material de construcción civil utilizando la técnica de solidificación estabilización con cemento. Memorias: XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental AIDIS.

Proyecto GAP. Oportunidades de producción más limpia en la industria ladrillera. Cinset. 2006.

Prodesarrollo-ANDI. Estudio de residuos peligrosos en la ciudad de Barranquilla. 2006

Decreto 2309 del 24 de febrero de 1986. Régimen legal del Medio Ambiente. Legis.

Información General Relativa a Residuos Industriales Sólidos. <http://www.sesma.cl/sitio/download/residuos/Antecgeralresiduossi.pdf>.

Métodos de fabricación. Documento DM4. Manual de Calidad. Quintal S.A.

Manganese and its compounds. Concise International Chemical Assessment Document 12.

www.who.int/entity/ipcs/publications/cicad/en/CICAD63.pdf