

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA, MINERA Y METALURGICA



**PROPUESTA DE IMPLEMENTACIÓN Y EVALUACIÓN DE TRATAMIENTO POR
OXÍGENO SINGLET PARA REMOVER CIANURO Y SUBPRODUCTOS DE UN
PROCESO DE CLORACIÓN ALCALINA**

TESIS

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO METALURGISTA**

PRESENTADO POR:

WALTER JUAN RAMON DIAZ PEREZ

ASESOR:

Ing. EDGAR FORTUNATO SEGURA TUMIALAN

LIMA – PERU

2014

Dedicado a Dios que me cuida
y acompaña en mi vida, a mi
familia por el gran apoyo que
me brindan y a Laura, quien
alegra mi vida cada día.

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como principal objetivo implementar un proceso complementario o sustitutorio del proceso de cloración alcalina, a fin de reducir la presencia del cloruro de cianógeno y cloraminas del agua tratada por planta EMS, además de mantener la eficiencia en la degradación de cianuro.

En laboratorio se estudió la aplicación de H_2O_2 , $NaClO$ y $H_2O_2 - NaClO$ para oxidar el cianuro en solución. La combinación de peróxido de hidrogeno e hipoclorito de sodio forma el oxígeno Singlet, el cual ha sido capaz de oxidar el cianuro, teniendo un 94% remoción del cianuro a los 10 minutos de iniciada la pruebas de degradación. A diferencia del oxígeno Singlet y del hipoclorito de sodio, el peróxido de hidrogeno presento una cinética de oxidación lenta tanto a pH 9 como a pH 11.

En planta se realizaron pruebas industriales combinando $H_2O_2 - Cl_2$, variando la proporción entre el ambos reactivos ($[H_2O_2+NaClO]:[CN^-]=1.2:1$), generando un menor consumo de cloro, generando un mínimo de cloraminas y cloruro de cianógeno, a su vez manteniendo una eficaz oxidación del cianuro.

ABSTRACT

This paper's main objective was to implement a kind of alternative or complementary process of alkaline chlorination process in order to reduce the presence of cyanogen chloride and chloramines from water treated by EMS's plant, while maintaining efficiency in the degradation of cyanide.

In laboratory was studied the application of H_2O_2 , NaClO and H_2O_2 -NaClO to oxidize the cyanide solution. The combination of hydrogen peroxide and sodium hypochlorite form the singlet oxygen, which has been able to oxidize the cyanide , having a 94 % removal of cyanide at 10 minutes into the degradation tests . In contrast Singlet oxygen and sodium hypochlorite, hydrogen peroxide present slow oxidation kinetics both pH 9 and pH 11.

In industrial plant tests were performed combining $H_2O_2 - Cl_2$, varying the ratio between the two reactants ($[NaClO + H_2O_2] [CN^-] = 1.2:1$) , resulting in lower consumption of chlorine , generating a minimum of chloramines chloride cyanogen turn maintaining effective oxidation of cyanide .

INDICE

INTRODUCCION.....	12
CAPITULO I	14
ASPECTOS GENERALES	14
1.1 Objetivos de la tesis	14
1.2 Justificación y metodología	15
CAPITULO II	16
CONTEXTO TEORICO DEL CIANURO	16
2.1 El cianuro en el proceso extractivo del oro y la plata	16
2.1.1 Extracción del oro de la disolución.....	20
2.2 Química de soluciones cianuradas	21
2.2.1 Cianuro libre	21
2.2.2 Compuestos cianurados simples	24
2.2.3 Compuestos cianurados débiles y moderadamente fuertes	26
2.2.4 Compuestos cianurados fuertes	27
2.3 Química de otros derivados y compuestos de cianuro	34
2.3.1 Cianato.....	34
2.3.2 Tiocianato.....	35
2.3.3 Amoníaco	36
2.4 Geoquímica del cianuro	37
2.5 Geoquímica del cianuro en la lixiviación en pila.....	39
CAPITULO III	42
TRATAMIENTOS DE EFLUENTES CON CONTENIDO DE CIANURO	42
3.1 Métodos de recuperación de cianuro	42
3.1.1 Carbón activado	42
3.1.2 AVR - Acidificación, Volatilización y Regeneración.....	43
3.1.3 Intercambio iónico	47
3.1.3.1 Sistema CY-TECH de permutación de iones.....	48
3.1.4 Electrolisis - Electrodiálisis - Ósmosis Inversa	51
3.2 Degradación del cianuro	52
3.2.1 Degradación natural.....	52

3.2.2	Tratamiento biológico.....	54
3.2.2.1	Química del proceso	56
3.2.3	Oxidación con peróxido de hidrogeno y sulfato de cobre como catalizador .	57
3.2.2.1	Química del proceso	58
3.2.4	Oxidación con SO ₂ /aire	60
3.2.4.1	Química del proceso Inco	61
3.2.5	Ácido de caro	63
3.2.6	Cloración alcalina.....	65
3.2.6.1	Química del proceso	65
3.2.6.2	Toxicidad de los efluentes de cloración alcalina	68
3.2.6.3	Formación de cloraminas	69
3.2.6.4	Generación de amoniaco en la lixiviación en pilas	71
3.2.7	Procesos de oxidación avanzados.....	72
3.2.7.1	Sistema (O ₃ /UV).....	73
3.2.7.2	Fenton	74
3.2.7.3	Sistema (H ₂ O ₂ /UV).....	76
3.2.7.4	Sistema (H ₂ O ₂ /NaClO)	77
3.2.7.4.1	Oxigeno Singlet.....	78
3.2.7.4.2	Generación de oxígeno Singlet.....	79
CAPITULO IV.....		80
TRABAJO EXPERIMENTAL.....		80
4.1	Objetivo	80
4.2	Plan de investigación	81
4.3	Procedimiento experimental en laboratorio.....	82
4.4	Tratamiento de soluciones con cianuro libre.....	83
4.4.1	Oxidación con peróxido de hidrógeno.....	83
4.4.1.1	Evaluación de la concentración inicial y pH	84
4.4.1.2	Evaluación de la concentración inicial y la relación molar [H ₂ O ₂]:[CN ⁻]	86
4.4.1.3	Evaluación de la concentración de Cu ⁺² y relación molar [H ₂ O ₂]:[CN ⁻].....	88
4.4.2	Oxidación por cloración alcalina	90
4.4.2.1	Evaluación de la concentración inicial de cianuro y pH	90
4.4.2.2	Evaluación de la relación molar [NaClO]:[CN ⁻]	93
4.4.3	Oxidación con hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno.....	94

4.4.3.1	Evaluación de la concentración inicial de cianuro Y pH.....	95
4.4.3.2	Evaluación de la relación molar [NaClO + H ₂ O ₂]:[CN ⁻]	97
4.4.3.3	Evaluación de la dosificación fraccionada	100
4.5	Interpretación de los resultados de las pruebas preliminares de tratamiento de soluciones con contenido único de cianuro libre	104
4.5.1	Proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno	104
4.5.1.1	Efecto del pH y la concentración inicial de CN ⁻	104
4.5.1.2	Efecto de la relación molar [H ₂ O ₂]:[CN ⁻] y la concentración inicial de CN ⁻ ..	106
4.5.1.3	Efecto de la concentración de Cu ⁺² y relación molar [H ₂ O ₂]:[CN ⁻].....	109
4.5.2	Proceso de cloración alcalina	113
4.5.2.1	Efecto del pH y la concentración inicial de CN ⁻	113
4.5.2.2	Efecto de la relación molar [NaClO]:[CN ⁻] y la concentración inicial de CN ⁻	115
4.5.3	Proceso de oxidación con peróxido de hidrogeno e hipoclorito de sodio ...	118
4.5.3.1	Efecto del pH y la concentración inicial de CN ⁻	118
4.5.3.2	Evaluación de la relación molar [NaClO + H ₂ O ₂]:[CN ⁻]	122
4.5.3.3	Evaluación de la dosificación fraccionada de H ₂ O ₂ y NaClO	126
4.5.4	Comparación de los procesos de oxidación estudiados	129
4.6	Tratamiento de soluciones de la operación industrial	131
4.6.1	Oxidación con hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno.....	131
4.6.2	Discusión de resultados de las pruebas con solución industrial	137
4.7	Evaluación de la cinética de oxidación del cianuro	139
CAPITULO V.....		141
IMPLEMENTACIÓN INDUSTRIAL		141
5.1	Descripción del proceso actual	141
5.2	Descripción de las pruebas con oxígeno Singlet	143
5.3	Evaluación de la dosificación por cloración alcalina	146
5.4	Resultados obtenidos de proceso con oxígeno Singlet	147
5.4.1	Evaluación de la formación de cloraminas en el sistema H ₂ O ₂ /Cl ₂	147
5.4.2	Evaluación de la eficiencia de degradación del cianuro.....	148
5.4.3	Evaluación de la presencia de cloro libre en solución.....	151
5.4.4	Evaluación de costos en el proceso de planta	153
CONCLUSIONES.....		155
BIBLIOGRAFIA		158

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Minerales asociados con el oro en las menas sulfuradas	19
Tabla 2.2 Clasificación de cianuros y compuestos de cianuro en las disoluciones de cianuración en función de la estabilidad	21
Tabla 2.3 Iones complejos de cianuros metálicos en orden decreciente de estabilidad en el agua	26
Tabla 2.4 Concentración de cianuro libre separado para diversos contenidos de un complejo cianurado metálico	27
Tabla 2.5 Solubilidad de ferrocianuros y ferricianuros	30
Tabla 2.6 Efecto del pH inicial sobre la solubilidad del ferrocianuro	32
Tabla 2.7 Solubilidad de los hexacianoferratos II y III separadamente y en mezclas ...	33
Tabla 2.8 Reacciones típicas del cianuro en ambiente de lixiviación en pila	41
Tabla 3.1 Características químicas de un efluente antes y después del proceso AVR	46
Tabla 3.2 Resultados de permutación iónica empleado la resina permutadora de iones la resina IRA-958	48
Tabla 3.3 Compuestos de cloraminas formados el ratio de formación de cloramina es: amonio/cloro = 3/1	70
Tabla 3.4 Características de los agentes oxidantes (POAs)	73
Tabla 3.5 Resultados de aplicación Fenton en efluentes industriales.....	76
Tabla 4.1 Variables en el proceso de degradación con H ₂ O ₂	83
Tabla 4.2 Resultados de la prueba de degradación #1 con H ₂ O ₂	84
Tabla 4.3 Resultados de la prueba de degradación #2 con H ₂ O ₂	84
Tabla 4.4 Resultados de la prueba de degradación #3 con H ₂ O ₂	85
Tabla 4.5 Resultados de la prueba de degradación #4 con H ₂ O ₂	85
Tabla 4.6 Resultados de la prueba de degradación #5 con H ₂ O ₂	86
Tabla 4.7 Resultados de la prueba de degradación #6 con H ₂ O ₂	86
Tabla 4.8 Resultados de la prueba de degradación #7 con H ₂ O ₂	87
Tabla 4.9 Resultados de la prueba de degradación #8 con H ₂ O ₂	87
Tabla 4.10 Resultados de la prueba de degradación #9 con H ₂ O ₂	88
Tabla 4.11 Resultados de la prueba de degradación #10 con H ₂ O ₂	89
Tabla 4.12 Resultados de la prueba de degradación #11 con H ₂ O ₂	89
Tabla 4.13 Resultados de la prueba de degradación #12 con H ₂ O ₂	90
Tabla 4.14 Variables en el proceso de degradación con NaClO.....	90

Tabla 4.15 Resultados de la prueba de degradación #1 con NaClO	91
Tabla 4.16 Resultados de la prueba de degradación #2 con NaClO	91
Tabla 4.17 Resultados de la prueba de degradación #3 con NaClO	92
Tabla 4.18 Resultados de la prueba de degradación #4 con NaClO	92
Tabla 4.19 Resultados de la prueba de degradación #5 con NaClO	93
Tabla 4.20 Resultados de la prueba de degradación #6 con NaClO	93
Tabla 4.21 Resultados de la prueba de degradación #1 con H ₂ O ₂ /NaClO	95
Tabla 4.22 Resultados de la prueba de degradación #2 con H ₂ O ₂ /NaClO	96
Tabla 4.23 Resultados de la prueba de degradación #3 con H ₂ O ₂ /NaClO	96
Tabla 4.24 Resultados de la prueba de degradación #4 con H ₂ O ₂ /NaClO	97
Tabla 4.25 Resultados de la prueba de degradación #5 con H ₂ O ₂ /NaClO	97
Tabla 4.26 Resultados de la prueba de degradación #6 con H ₂ O ₂ /NaClO	98
Tabla 4.27 Resultados de la prueba de degradación #7 con H ₂ O ₂ /NaClO	98
Tabla 4.28 Resultados de la prueba de degradación #8 con H ₂ O ₂ /NaClO	99
Tabla 4.29 Resultados de la prueba de degradación #9 con H ₂ O ₂ /NaClO	99
Tabla 4.30 Resultados de la prueba de degradación #10 con H ₂ O ₂ /NaClO	100
Tabla 4.31 Resultados de la prueba de degradación #11 con H ₂ O ₂ /NaClO	101
Tabla 4.32 Resultados de la prueba de degradación #12 con H ₂ O ₂ /NaClO	101
Tabla 4.33 Resultados de la prueba de degradación #13 con H ₂ O ₂ /NaClO	102
Tabla 4.34 Resultados de la prueba de degradación #14 con H ₂ O ₂ /NaClO	103
Tabla 4.35 Potenciales de Oxidación	130
Tabla 4.36 Variables en el proceso de degradación con H ₂ O ₂ y NaClO.....	131
Tabla 4.37 Resultados de la prueba de degradación #1 con H ₂ O ₂ /NaClO	131
Tabla 4.38 Resultados de la prueba de degradación #2 con H ₂ O ₂ /NaClO	132
Tabla 4.39 Resultados de la prueba de degradación #3 con H ₂ O ₂ /NaClO	132
Tabla 4.40 Resultados de la prueba de degradación #4 con H ₂ O ₂ /NaClO	133
Tabla 4.41 Resultados de la prueba de degradación #5 con H ₂ O ₂ /NaClO	133
Tabla 4.42 Resultados de la prueba de degradación #6 con H ₂ O ₂ /NaClO	134
Tabla 4.43 Resultados de la prueba de degradación #7 con H ₂ O ₂ /NaClO	134
Tabla 4.44 Resultados de la prueba de degradación #8 con H ₂ O ₂ /NaClO	135
Tabla 4.45 Resultados de la prueba de degradación #9 con H ₂ O ₂ /NaClO	135
Tabla 4.46 Resultados de la prueba de degradación #10 con H ₂ O ₂ /NaClO	136
Tabla 4.47 Valores de concentración de metales en solución	138
Tabla 4.48 Valores de k y α para la cinética de la oxidación con H ₂ O ₂	139

Tabla 4.49	Valores de k y α para la cinética de la oxidación con NaClO	140
Tabla 4.50	Valores de k y α para la cinética de la oxidación con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$	140
Tabla 5.1	Costos operacionales del proceso de cloración alcalina y proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cl}_2$	153
Tabla 5.2	Costos operacionales anuales - cloración alcalina y proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cl}_2$	154

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Relación entre HCN / CN ⁻ y pH (25°C)	23
Figura 2.2 Vista microscópica de un cristal de NaCN (cúbico entre 20 y 850°C)	25
Figura 2.3 Interrelaciones de química de cianuros.....	38
Figura 2.4 Condiciones geoquímicas prevalcientes y reacciones típicas del cianuro en el ambiente de una lixiviación en pila abandonada.....	40
Figura 3.1 Esquema del proceso AVR	45
Figura 3.2 Sistema CY-TECH de recuperación de cianuro por permutación iónica	50
Figura 3.3 Procesos de degradación natural del cianuro	54
Figura 3.4 Diagrama de flujo del proceso de oxidación por peróxido de hidrógeno	60
Figura 3.5 Diagrama de flujo del proceso de cloración alcalina – Mina Mosquito Creek.....	68
Figura 3.6 Especies de cloraminas en función del pH	70
Figura 3.7 Representación del último nivel ocupado de los estados singletes y triplete del oxígeno molecular	79
Figura 3.8 Métodos para la generación de oxígeno Singlet	79
Figura 4.1 Degradación del cianuro por oxidación con H ₂ O ₂ a condición de [H ₂ O ₂]:[CN ⁻]=1:1.....	104
Figura 4.2 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con H ₂ O ₂ a condición de [H ₂ O ₂]:[CN ⁻]=1:1.....	105
Figura 4.3 Degradación del cianuro por oxidación con H ₂ O ₂ a condición de pH=11. .	107
Figura 4.4 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con H ₂ O ₂ a condición de pH=11.....	109
Figura 4.5 Degradación del cianuro por oxidación con H ₂ O ₂ a condiciones de [CN ⁻] _i =500 ppm y pH=11.....	111
Figura 4.6 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con H ₂ O ₂ a condiciones de [CN ⁻] _i =500 ppm y pH=11.....	112
Figura 4.7 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO a condición de [NaClO]:[CN ⁻]=1:1.....	113
Figura 4.8 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO a condición de [NaClO]:[CN ⁻]=1:1.....	115
Figura 4.9 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO a condición de pH=11.	116

Figura 4.10 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO a condición de pH=11.....	117
Figura 4.11 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H ₂ O ₂ a condición de [NaClO + H ₂ O ₂]:[CN ⁻]=1:1.....	118
Figura 4.12 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H ₂ O ₂ a condición de [NaClO + H ₂ O ₂]:[CN ⁻]=1:1.....	120
Figura 4.13 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H ₂ O ₂ a condición de [NaClO + H ₂ O ₂]:[CN ⁻]=1:1.....	122
Figura 4.14 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H ₂ O ₂ a pH=11.....	123
Figura 4.15 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H ₂ O ₂ a pH=11.....	124
Figura 4.16 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H ₂ O ₂ a condición de pH=11.....	125
Figura 4.17 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H ₂ O ₂ a condición de pH=11.....	127
Figura 4.18 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H ₂ O ₂ a condición de pH=11.....	128
Figura 4.19 Efecto del ion Cu ⁺² en la oxidación a de una solución con concentración inicial [CN ⁻]= 500 ppm a pH=11.....	129
Figura 4.20 Comparación de la eficiencia de degradación de los 3 procesos aplicados a una solución con concentración inicial [CN ⁻]= 500 ppm a pH=11.....	130
Figura 4.21 Presencia del cianuro total en las soluciones tratadas por oxígeno Singlet.....	137
Figura 5.1 Diagrama de flujo del proceso actual de cloración alcalina.....	142
Figura 5.2 Diagrama de flujo del proceso, con la implementación de dosificación de peróxido de hidrógeno para formar el oxígeno Singlet.....	144
Figura 5.3 Implementación de línea de dosificación de peróxido de hidrógeno al tanque de cloración.....	145
Figura 5.4 Implementación de área de recepción de Hoover de peróxido de hidrógeno y sistema de bombeo.....	145
Figura 5.5 Evaluación de la formación de cloraminas dosificando peróxido de hidrógeno y gas cloro.....	148
Figura 5.6 Evaluación de la razón molar y el cianuro libre.....	149
Figura 5.7 Evaluación de la degradación del cianuro frente a la variación del ratio (kg H ₂ O ₂ /kg Cl ₂).....	150

Figura 5.8 Evaluación de la degradación del cianuro.....	150
Figura 5.9 Evaluación de la presencia del cloro libre en solución.....	151
Figura 5.10 Evaluación del consumo de cloro antes y después del consumo de peróxido de hidrogeno.....	152

INTRODUCCION

El presente trabajo ha sido desarrollado en las operaciones de una mina dedicada a la recuperación de oro y plata por medio del proceso de cianuración en pilas, CIC y Merrill Crowe.

Como resultado de los procesos extractivos se genera excesos de la solución barren, la cual debe ser tratada para eliminar los metales por medio de precipitación con cal y NaSH o por sistema de Osmosis Inversa, estos procesos eliminan un parte el cianuro por lo tanto la siguiente etapa en el tratamiento de la solución (10 - 25 ppm CNT) es mediante la cloración alcalina. Este proceso degrada el cianuro y sus compuestos cumpliendo con la normativa de descarga de efluentes al medio ambiente y en periodos cortos de tratamiento, pero a su vez se producen sub productos como son cloruro cianógeno y cloraminas los cuales son muy tóxicos para la vida acuática.

Este trabajo tuvo como objetivo la reducción del consumo y dosificación del cloro como oxidante; para lo cual se buscó el proceso que complemente o sustituya el actual proceso de destrucción de cianuro con la finalidad de evitar la generación y formación de los subproductos mencionados anteriormente.

En la etapa de determinación del proceso complementario a la cloración alcalina se buscará que el proceso final presente una velocidad de degradación del cianuro similar a la del proceso original (cloración alcalina), es por ello que la principal opción a ser estudiada es la de oxidación con oxígeno Singlet.

El proceso de oxidación con oxígeno Singlet se basa en la reacción entre peróxido de hidrógeno y gas cloro o el hipoclorito de sodio para dar origen al oxígeno Singlet, el cual es altamente oxidante y actúa con mayor velocidad de reacción que el peróxido de hidrógeno o cloro, por lo que se espera que la mayor parte de cianuro en solución sea degradado en menos de una hora en las pruebas de laboratorio.

Finalmente los resultados que se obtengan de las pruebas de laboratorio servirán de base para la implementación del proceso en la planta de tratamiento de efluentes cianurados.

CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES

1.1 Objetivos de la tesis

- Buscar un proceso o tratamiento que permita la degradación del cianuro de las aguas residuales generadas durante los procesos extracción del oro, manteniendo el performance del proceso de cloración alcalina que se aplica actualmente en la unidad minera de estudio.

- Estudiar los procesos Singlet, Cloración Alcalina y oxidación con peróxido de hidrogeno, a fin de evaluar las condiciones óptimas, estabilidad del proceso, reduciendo la presencia de cloro residual y cloraminas.

- Implementar la aplicación del proceso Singlet – H_2O_2/Cl_2 en el de tratamiento de aguas de excesos de la operación minera, respaldadas en la ejecución de pruebas en laboratorio y pruebas industriales.

- Encontrar la viabilidad económica del proceso para la degradación de cianuro de la solución permeada de la unidad minera en estudio.

1.2 Justificación y metodología

Por el aumento de la producción en la operación minera, se ha generado un aumento de las soluciones cianuradas (solución barren) las cuales son tratadas por medio del proceso de ósmosis inversa y posteriormente por el proceso de cloración alcalina, siendo este último un proceso de gran eficiencia en la oxidación del cianuro y con menor tiempo de reacción.

A fin de mantener el agua tratada dentro de los L.M.Ps, en la planta de tratamiento de aguas se adiciona una cantidad de cloro equivalente a 5 veces el peso del cianuro, este exceso genera a su vez la presencia de hipoclorito residual, cloruro de cianogeno y cloro libre los cuales reaccionan con el amoníaco producto de la degradación del cianuro formando finalmente cloraminas las cuales son perjudiciales para la vida acuática.

CAPITULO II

CONTEXTO TEORICO DEL CIANURO

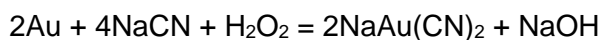
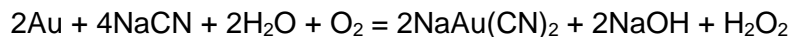
2.1 El cianuro en el proceso extractivo del oro y la plata

Una de las razones para el alto valor adjudicado al oro es su resistencia al ataque de la mayoría de los químicos. Una excepción es el cianuro o más específicamente, una solución que contiene cianuro y que disuelve el metal precioso.

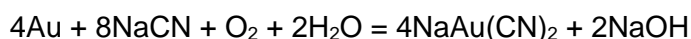
El cianuro se utiliza en minería para extraer oro (y plata) del mineral, en particular mineral de baja ley y mineral que no puede tratarse fácilmente mediante procesos físicos simples como la trituración y la separación por gravedad.

El proceso de cianuración para extraer el oro de sus minerales viene empleándose hace casi un siglo, desde que en 1898 se utilizó por primera vez en Nueva Zelanda y en África. Es un proceso muy eficiente, capaz de extraer oro cuando está presente en cantidades tan pequeñas como un 0,25 por ciento de onza en una tonelada de roca, con un rendimiento del orden del 90%. La recuperación del oro una vez disuelto es igualmente eficaz.

La disolución del oro por el cianuro (cianuración) se cree que es un proceso en dos pasos en el que se forma peróxido de hidrógeno como compuesto intermedio:



La reacción completa, conocida como ecuación de Elsner, es la siguiente:



Pueden utilizarse disoluciones de cianuro relativamente diluidas debido al fuerte complejo formado entre el cianuro y el oro. En ausencia de otros cianuros metálicos complejos, una disolución de NaCN de 100 mg/l (es decir, aproximadamente 50 mg/l de cianuro libre) puede proporcionar el máximo de velocidad y de extensión de la disolución.

A pesar de la relativa especificidad de la reacción oro-cianuro, hay otros metales y componentes inorgánicos que reaccionan a la vez con el cianuro y en cierta medida con el hidróxido que debe estar presente para mantener el cianuro en forma iónica. Las reacciones con minerales ferríferos, es decir pirita y pirrotina, son de gran importancia en muchos casos, ya que estos minerales figuran entre los más consumidores de cianuro de una mena de oro.

Cuando la mena se trata directamente con disolución de cianuro, tiene lugar la formación continua de tiocianato con ambos minerales y se acelera bajo condiciones que combinen una aireación parcial o insuficiente con una elevada alcalinidad. La producción de tiocianato es mayor para los minerales que contengan azufre libre o pirrotina.

La formación del ion ferrocianuro, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, es frecuentemente motivo de perturbación desde los puntos de vista operacional y ambiental, las condiciones para su formación son más limitadas. Se forma con relativa rapidez en condiciones de baja alcalinidad y escasa aireación, sobre todo si la pre-oxidación de la mena ha dado lugar a la presencia del ion ferroso. Esta se debe en parte a una caída del pH causada por la precipitación incompleta de hidróxido ferroso. Debe señalarse que las condiciones para la formación de tiocianato y ferrocianuro a partir de minerales sulfurados de hierro son en cierta medida mutuamente restrictivas, puesto que las condiciones escogidas para minimizar uno pueden promover la formación del otro. Esto tiene especial importancia desde el punto de vista de la depuración del agua residual, dado que el tiocianato crea una demanda de oxidante, es potencialmente tóxico por sí mismo y se descompone formando amoníaco, que a su vez es causa de nuevas complicaciones.

Tabla 2.1 Minerales asociados con el oro en las menas sulfuradas

Elemento	Sulfuro	Arseniuro	Antimoniuro	Seleniuro	Telururo
Hierro	FeS pirrotina FeS ₂ pirita/ marcasita	FeAsS mispíquel			
Cobalto		CoAsS cobaltita			
Níquel	(Fe,Ni) ₉ S ₈ pentlandita				
Oro	Au oro nativo Au, Ag electrum		AuSb ₂ aurostibina		AuTe ₂ krennerita/ calaverita
Plata	plata nativa Au, Ag electrum	Ag ₂ S argentita (Pb,Ag)S galena argentífera	Ag ₃ AsS ₃ prustita (Cu,Fe,Ag) A tenantita argentífera	Ag ₃ SbS ₃ pirargirita (Cu,Fe,Ag)S tetraedrita argentífera	Ag ₂ Se naumanit a Ag ₂ Te hessita
Mercurio		HgS cinabrio			
Cobre	Cu cobre nativo	Cu ₂ S calcocita CuS covelina Cu ₅ FeS ₄ bornita CuFeS ₂ calcopirita	Cu ₃ AsS ₄ enargita (Cu,Fe)As ₄ S ₁₃ tenantita	(Cu,Fe)Sb ₄ S ¹³ tetraedrita	
Plomo		PbS galena			
Cinc		ZnS blenda			
Carbono	C grafito carbono amorfo				
Arsenico		AsS rejalgar As ₂ S ₃ oropimente			

Fuente: Scott e Inglés, 1987

2.1.1 Extracción del oro de la disolución

Son dos los métodos básicos empleados para extraer el oro de la disolución: cementación (proceso Merrill-Crowe) y adsorción por carbón activo granular (conocido como proceso GAC, siglas de granular activated carbon).

El proceso de cementación (precipitación) por cinc se basa en una reacción electroquímica en la que los electrones liberados por la reacción de polvo de cinc metálico con iones cianuro libres, en ausencia de oxígeno, convierten los iones de oro monovalentes del cianuro complejo de oro a metal:



La presencia de iones níquel en la disolución favorece el desprendimiento de hidrógeno rebajando el potencial de oxidación-reducción del cinc, lo que hace aumentar la reducción y consumo de este metal, causando una recuperación de oro escasa. Los iones plomo generan plomo metálico que aumenta el potencial de oxidación-reducción y proporciona superficies para deposición del oro. Algunos de los iones ferricianuro presentes se reducen a ferrocianuro. El cinc hace precipitar el oro y la plata casi por completo, junto con una porción de cobre. Otros componentes de la disolución, con la excepción de mercurio, arsénico y antimonio, prácticamente no intervienen en las reacciones.

El Proceso de Adsorción por Carbón Activado no introduce reactivos adicionales en la fase de carga. El lavado del carbón cargado se realiza normalmente mediante una disolución que contiene 0,1% NaCN y 1% NaOH a temperaturas elevadas. Generalmente el oro se extrae de la disolución de lavado por electrodeposición, de

tal modo que una parte del cianuro se recicla. La adición de cinc y las características de las disoluciones de precipitación por cinc se evitan utilizando el método del carbón activado granular. El uso del carbón activado puede hacer decrecer la concentración de metales indeseables (por ejemplo, mercurio) en la disolución, facilitando la depuración del agua residual e incrementando su rendimiento.

2.2 Química de soluciones cianuradas

Entre los compuestos de cianuro presentes en las disoluciones y en los efluentes de minas de oro o de procesos de cianuración, figuran el cianuro libre, las sales alcalinotérreas y los complejos cianurados metálicos formados con oro, mercurio, cinc, cadmio, plata, cobre, níquel, hierro y cobalto. Estos pueden clasificarse en cinco categorías generales, que se muestran en la Tabla 2.2

Tabla 2.2 Clasificación de cianuros y compuestos de cianuro en las disoluciones de cianuración en función de la estabilidad

Clasificación	Compuestos
1. Cianuro libre	CN ⁻ , HCN
2. Cianuros simples a) Fácilmente solubles b) Sales neutras insolubles	NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , Hg(CN) ₂ , (CN) ₂ , Cd(CN) ₂ , CuCN, Ni(CN) ₂ , AgCN
3. Cianuros complejos débiles	Zn(CN) ₄₋₂ , Cd(CN) ₃₋₁ , Cd(CN) ₄₋₂
4. Cianuros complejos moderadamente fuertes	Cu(CN) ₂₋₁ , Cu(CN) ₃₋₂ , Ni(CN) ₄₋₂ , Ag(CN) ₂₋₁
5. Cianuros complejos fuertes	Fe(CN) ₆₋₄ , Co(CN) ₆₋₄ , Au(CN) ₂₋₁ , Fe(CN) ₆₋₃

Fuente: Scott e Inglés, 1987

2.2.1 Cianuro libre

Los cianuros libres se definen como formas de cianuro molecular e iónico liberadas en disolución acuosa por la disolución y disociación (o ionización) de compuestos

cianurados simples o complejos. Por consiguiente el término cianuro libre se limita a dos especies, el ion cianuro (CN⁻) y el ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno (HCN).



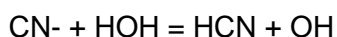
La proporción relativa de estas dos formas depende del pH de la solución, y esto depende de que a medida en que la reacción anterior se desplace a uno u otro lado. Si el pH no es muy elevado, la concentración de protones (H⁺) en el agua será importante y la reacción se encontrará desplazada a la derecha, y de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Así, a valores de pH bajos, predominará el ácido cianhídrico (fase estable) sobre el ión cianuro. En cambio, si el pH es elevado, la concentración de protones será pequeña y la reacción estará desplazada hacia la izquierda, predominando entonces la forma iónica.

Para un pH y una temperatura determinados, el sistema está en equilibrio y las cantidades relativas de cada uno pueden determinarse mediante la siguiente expresión:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 2,03 \times 10^{-10}$$

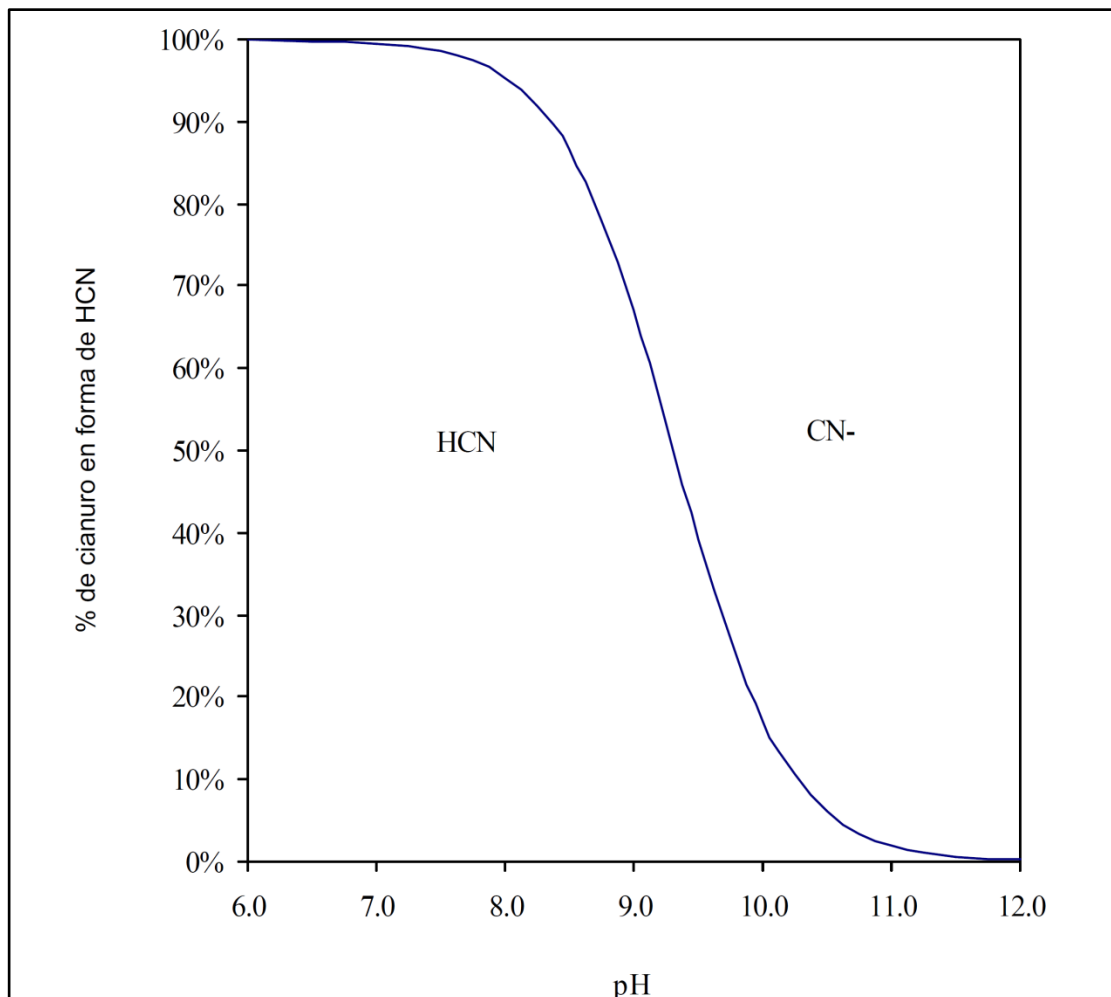
$$\text{p}K_a = 9,31 \text{ (a } 20^\circ\text{C)}$$

La reacción entre el ion cianuro y el agua se expresa con la siguiente ecuación:



La figura 2.1 presenta esta relación en forma gráfica y en forma numérica. En aguas naturales con un pH inferior a 8,3, el cianuro está presente predominantemente en

forma de ácido libre (es decir HCN). En condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y CN⁻ son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9,4.



Fuente: Smith y Mudder, 1991

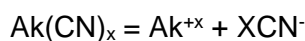
Figura 2.1 Relación entre HCN / CN⁻ y pH (25°C)

Sólo el CN⁻ forma complejos con metales y únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas, razón ésta por la que los procesos de cianuración deben operar a valores de pH elevados; de otra forma, su reactivo ligante (CN⁻) se perdería por volatilización, ya que el punto de ebullición del ácido cianhídrico es de 25,7°C y posee una elevada presión de vapor (100 KPa a 25°C) (Meehan, 2001). Así, con el fin de retener el cianuro en la solución y controlar las emisiones de ácido

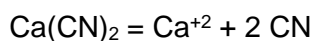
cianhídrico en el lugar de trabajo, se agrega cal para que reaccione con los posibles protones que pueda haber en solución.

2.2.2 Compuestos cianurados simples

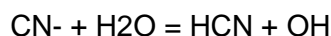
Los cianuros simples o cianuros alcalinos pueden definirse como sales del ácido cianhídrico que se disuelven completamente en disolución acuosa produciendo cationes libres y el anión cianuro, según la siguiente reacción:



Donde "Ak" representa un álcali cualquiera, siendo los más comunes el Na, el K y el Ca, por ejemplo:



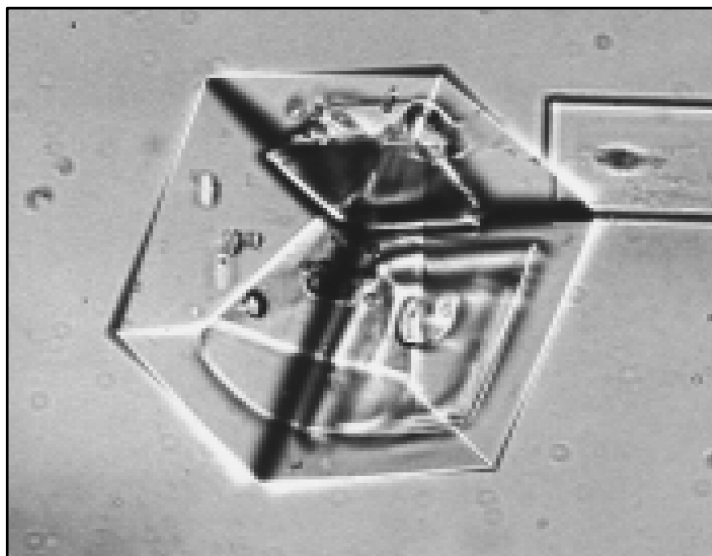
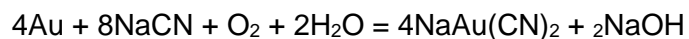
El CN^- reacciona después con agua para formar HCN, en cuantía que depende del pH de la disolución. Son estas formas de cianuro las que se emplean inicialmente en el proceso de cianuración.



Los cianuros simples son eléctricamente neutros (las cargas positivas del ion metal se equilibran exactamente con las cargas negativas de los iones cianuro) y son idóneos para existir en forma sólida. Los compuestos cianurados simples son solubles en agua y se disocian o se ionizan fácilmente y por completo para producir cianuro libre (según se ha definido antes) y el ion metálico.

De especial consideración resulta en este estudio el cianuro de sodio (NaCN), al ser el compuesto utilizado más comúnmente como materia prima para la obtención del

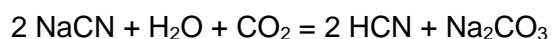
ión cianuro en las plantas de cianuración. La recuperación del oro y/o plata se puede representar mediante la ecuación de Elsner, una de cuyas formas puede ser la siguiente:



Fuente: Mudder 1999

Figura 2.2 Vista microscópica de un cristal de NaCN (cúbico entre 20 y 850°C)

Los cianuros alcalinos son estables, incluso a temperaturas moderadamente elevadas, siempre en ausencia de aire, CO₂ y/o humedad. Cabe destacar que, en aire húmedo, incluso a temperatura ambiente, los cianuros alcalinos son lentamente descompuestos según la siguiente reacción:



Para reducir riesgos y facilitar la manipulación, el cianuro alcalino se suele proporcionar con una pequeña cantidad de hidróxido alcalino (generalmente, cal apagada o hidróxido de sodio), que es muy ávido por el CO₂ para formar carbonato y agua.

2.2.3 Compuestos cianurados débiles y moderadamente fuertes

Entre estos compuestos figuran en primer lugar los cianuros complejos con cadmio, cobre, níquel, plata y cinc. Estos complejos se forman de modo gradual, con contenidos de cianuro sucesivamente más elevados a medida que la concentración de cianuro en la disolución aumenta. La estabilidad de estos cianuros varía según el ion metal de que se trate, siendo el cinc y el cadmio los que forman los complejos más débiles. En la tabla 2.3 se presentan las constantes de disociación y el orden de estabilidad de los complejos metálicos.

Tabla 2.3 Iones complejos de cianuros metálicos en orden decreciente de estabilidad en el agua

Nombre	Formula	Constante de disociación
Hexacianoferrato (III) o ferricianuro	Fe(CN) ₆ ³⁻	1,0 x 10 ⁻⁵²
Hexacianoferrato (II) o ferrocianuro	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	1,0 x 10 ⁻⁴⁷
Tetracianomercurato (II)	Hg(CN) ₄ ²⁻	4,0 x 10 ⁻⁴²
Tricianocuprato (I)	Cu(CN) ₃ ²⁻	5,0 x 10 ⁻²⁸
Tetracianoniquelato (II)	Ni(CN) ₄ ²⁻	1,0 x 10 ⁻²²
Dicianoargentato (I)	Ag(CN) ₂ ⁻	1,0 x 10 ⁻²¹
Tetracianocadmiato (II)	Cd(CN) ₄ ²⁻	1,4 x 10 ⁻¹⁷
Tetracianocincato (II)	Zn(CN) ₄ ²⁻	1,3 x 10 ⁻¹⁷

Fuente: Caruso 1975

Las velocidades de disociación química y de separación de cianuro libre dependen de varios factores que son la intensidad de la luz, la temperatura del agua, el pH, el total de sólidos disueltos y la concentración del cianuro complejo. La separación de cianuro libre mediante fotólisis es más acusada para los complejos de cianuro de hierro. Cuando estos cianuros complejos están presentes en la disolución pueden utilizarse las constantes de disociación para calcular la concentración de cianuro libre separado. La tabla 2.4 da a conocer las concentraciones de equilibrio del

cianuro libre producido para diversas concentraciones de cianuros complejos disueltos en agua, con un pH de 7 y una temperatura de 25°C. Las muy bajas concentraciones de cianuro libre producidas demuestran la estabilidad de los cianuros complejos en condiciones normales. En general, una disminución del pH y de la concentración de cianuro complejo aumenta el porcentaje de cianuro libre producido. Por consiguiente, la descomposición de los cianuros complejos metálicos aumenta al decrecer la concentración. Es la estabilidad de cada complejo específico la que determina su facilidad de tratamiento y su toxicidad relativa. El parámetro más importante en la determinación de la estabilidad o del grado de disociación de estos complejos cianurados metálicos es el pH de su disolución. En el próximo apartado se examina la química de los cianuros complejos de hierro con más detalle.

Tabla 2.4 Concentración de cianuro libre separado para diversos contenidos de un complejo cianurado metálico

Complejo cianurado (1,2)	1 mg/l	10 mg/l	100 mg/l	1000 mg/l	100000 mg/l
[Hg(CN) ₄ -2]	0.00002	0.00003	0.000045	0.00007	0.00018
[Ag(CN) ₂ -1]	0.00009	0.0002	0.0004	0.0009	0.0041
[Cu(CN) ₃ -2]	0.0003	0.00054	0.00097	0.0017	0.0054
[Fe(CN) ₆ -3]	0.0002	0.0032	0.0004	0.0006	0.0012
[Fe(CN) ₆ -4]	0.00112	0.0016	0.0022	0.0031	0.0061
[Ni(CN) ₄ -2]	0.135	0.215	0.34	0.539	1.324
[Cd(CN) ₄ -2]	3	2.3	3.64	5.77	14.49
[Zn(CN) ₄ -2]	3	2.26	3.59	5.68	14.28

Fuente: Caruso 1975

2.2.4 Compuestos cianurados fuertes

Desde un punto de vista ambiental. Los cianuros de hierro (es decir los hexacianoferratos) requieren atención especial debido a su extrema estabilidad en ausencia de luz y a su tendencia de disociarse en presencia de ella. Ha habido una

considerable controversia acerca de la toxicidad relativa de los cianuros de hierro debida a la fotólisis. Aunque estos complejos resisten la degradación natural hasta que el cianuro libre y los cianuros metálicos más fácilmente degradables se han disipado, sin embargo son capaces de desprender cianuro de hidrógeno en proporciones tóxicas cuando se exponen a una intensa radiación ultravioleta.

Los hexacianoferratos experimentan una mayor gama de reacciones que otros cianuros metálicos complejos, y la química de sus disoluciones ha sido estudiada de un modo más completo. Tanto el ferrocianuro como el ferricianuro forman sales solubles con otros metales sin experimentar cambio del ligando del cianuro. Análogamente, el ferrocianuro se oxida de modo fácil y reversiblemente, si bien el contenido de cianuro permanece invariable. Dado que la mayoría de los métodos de eliminación del cianuro dependen de la oxidación, La eliminación de los hexacianoferratos de un efluente exige tener en cuenta otros aspectos de su comportamiento químico (por ejemplo la precipitación química).

El cianuro reacciona con el hierro para formar complejos octaedrales estables entre los que figura el hexacianoferrato II o ferrocianuro, en el cual el hierro se halla en estado reducido con una valencia +2. El ferrocianuro, que es la forma corriente de disolución a potenciales de oxidación-reducción ambientes, se oxida fácilmente a ferricianuro o hexacianoferrato III. En este caso el hierro está presente en forma férrica oxidada con una valencia +3.

El hexacianoferrato II puede formarse por adición de una sal ferrosa soluble o un hidróxido ferroso recién preparado a una disolución que contenga cianuro libre. En la práctica, esta reacción aparece limitada a un pH inferior a 9. Se ha comprobado que por encima de este pH se produce rápidamente la disociación del complejo. Es

mucho más lenta que las reacciones con cobre y níquel y aproximadamente lo mismo que con cinc. Con adición ferrosa sólo precipita el cianuro libre, en un proceso que requiere de 15 a 60 minutos, dependiendo del pH de la disolución y de los contenidos de cianuro y ferroso. La adición del ión ferroso en exceso, combinado con un pH inferior a 4, haría precipitar también a otros cianuros metálicos complejos. A pesar de su mayor constante de estabilidad, el ión ferroso no desplaza al cinc, cobre o níquel de sus cianuros complejos. El hexacianoferrato III no puede formarse directamente en disolución a partir de hierro férrico y cianuro, probablemente debido a la mayor insolubilidad del hidróxido férrico. Su formación es principalmente el resultado de la oxidación del hexacianoferrato II.

Los hexacianoferratos están clasificados como complejos inertes, cuya estabilidad se debe a que su velocidad de disociación son sumamente bajas y sus solubilidades también muy bajas. Aunque los cianuros de hierro precipitados presentes en disoluciones y residuos de mina son principalmente formas ferro o ferri mezcladas, existen otros compuestos de cianuro de hierro y metales relativamente insolubles.

En presencia de luz ultravioleta tiene lugar una reacción de fotólisis e hidrólisis, mediante la cual una molécula de agua desplaza a uno de los cianuros del complejo. Bajo exposición prolongada, se ha visto que los hexacianoferratos II y III liberan hasta el 85 y el 49 por ciento de su contenido de cianuro, respectivamente (Broderius y Smith, 1980).

Hirviéndolos con ácido fosfórico o con ciertos catalizadores (compuestos de mercurio o magnesio), o con agentes complejantes fuertes (por ejemplo, ácido

etilenodiaminotetracético EDTA o ácido tartárico), se produce la descomposición de los hexacianoferratos con liberación de ácido cianhídrico. Los ácidos hexacianoférricos II y III son ácidos relativamente fuertes (es decir, sus iones hidrógeno se disocian fácilmente liberando los aniones), propiedad que se atribuye a la coordinación del grupo cianuro con la consiguiente debilitación del enlace de hidrógeno.

Tabla 2.5 Solubilidad de ferrocianuros y ferricianuros

Nombre	Formula	Solubilidad g/l (T°C)
Ferricianuro amónico	$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Muy soluble
Ferrocianuro amónico	$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Soluble
Ferrocianuro de bario	$\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.7 g (15°)
Ferrocianuro de cadmio	$\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Insoluble
Ferrocianuro de calcio	$\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	868 g (25°)
Ferrocianuro de cobalto	$\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Insoluble
Ferricianuro de cobre (I)	$\text{Cu}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Insoluble
Ferricianuro de cobre (II)	$\text{Cu}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Insoluble
Ferrocianuro de cobre (II)	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Insoluble
Ferricianuro de hierro (II)	$\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$	Insoluble
Ferricianuro de hierro (III)	$\text{FeFe}(\text{CN})_6$	-
Ferrocianuro de hierro (II)	$\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	Insoluble
Ferrocianuro de hierro (III)	$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$	Insoluble
Ferricianuro de plomo	$\text{Pb}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ligeramente soluble
Ferrocianuro de magnesio	$\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	330 g
Ferrocianuro de manganeso (II)	$\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Insoluble
Ferrocianuro de níquel	$\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Insoluble
Ferricianuro potásico	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	330 g (4°)
Ferrocianuro potásico	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	278 g (12°)
Ferricianuro de plata	$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.00066 (20°)
Ferrocianuro de plata	$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Insoluble
Ferricianuro sódico	$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	189 g (0°)
Ferrocianuro sódico	$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	318.5 g (20°)
Ferrocianuro de estroncio	$\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	500 g
Ferrocianuro de talio	$\text{Tl}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.7 g (8°)
Ferrocianuro de estaño (II)	$\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	Insoluble
Ferrocianuro de estaño (IV)	$\text{SnFe}(\text{CN})_6$	189 g (0°)
Ferrocianuro de cinc	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	318.5 g (20°)

Fuente: Huiatt, Kerrigan, Olson y Potter, 1982

Al calcular las solubilidades y concentraciones de los iones complejos deben tenerse en cuenta las constantes de disociación de los ácidos, ya que influyen en la concentración del anión disponible para estas reacciones. Por consiguiente, los cambios en el pH afectan a las relaciones de solubilidad y estabilidad de los compuestos de los que forma parte un ferrocianuro metálico.

Las sales de hexacianoferrato II y III se forman por reacciones de los iones hexacianoferrato con los correspondientes cationes. En el caso del ferrocianuro, si están presentes los iones de metales alcalinotérreos, generalmente el precipitado resultante contendrá también el álcali, con frecuencia como sal doble. Los ferricianuros están menos sujetos a este fenómeno.

Los hexacianoferratos alcalinos y alcalinotérreos son solubles en agua, exceptuando el hexacianoferrato de bario II que es solo moderadamente soluble. Todas las sales alcalinas y alcalinotérreas del hexacianoferrato II son insolubles en alcohol.

Las sales de metales pesados de hexacianoferrato II (ferrocianuro) son insolubles y precipitan en agua. Debido a que el ácido correspondiente suele estar altamente disociado, la solubilidad de estos precipitados, en ausencia de ligandos formadores de complejos metálicos, no resulta afectada en gran medida por los cambios de pH en el intervalo de pH 2 a pH 11, como puede verse en la tabla 2.6.

En el caso de metales como cadmio, cobre, níquel y plata que forman cianuros fuertes o complejos amínicos, no se pueden formar precipitados en disoluciones que contengan exceso de iones cianuro o amoníaco libre. Sin embargo los

complejos pueden precipitarse de nuevo si el pH se rebaja a un punto en que las concentraciones de los citados ligandos sean insuficientes para mantener el complejo metálico.

Tabla 2.6 Efecto del pH inicial sobre la solubilidad del ferrocianuro

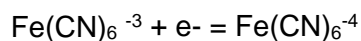
pH inicial	Cadmio	Cobre	Hierro (ferroso)	Manganeso	Cinc
2	3	2.4	4.5	3.7	3.3
6	3.1	2.5	3.5	3.7	1.5
8	3.1	1.3	3	3.2	1.8
11	2.4	1.3	2.3	2.8	1.9

Concentraciones en mg/l

Fuente: Hendrickson y Daignault, 1973

Las sales de hexacianoferrato III (ferricianuro) con metales pesados son poco solubles pero, sin embargo, lo son mucho más que sus análogas de ferrocianuro. La tabla 2.7 compara sus solubilidades así como las de las mezclas de unas y otras (Hendrickson y Daignault, 1973).

Los hexacianoferratos II y III forman un par oxidación-reducción. Aunque la reacción:



no afecta por si misma al ion hidrógeno, sin embargo depende del pH debido a la diferencia en la disociación de los ácidos correspondientes y en la proporción relativa de los dos iones libres para valores del pH inferiores a 7. Por consiguiente, el hexacianoferrato II se oxida más fácilmente en disoluciones neutras que en disoluciones ácidas. Se dice que el hexacianoferrato III se reduce a

hexacianoferrato II por el cianuro y se reduciría fácilmente durante la fase de precipitación Merrill-Crowe utilizada para la extracción de oro (Williams, 1915).

Tabla 2.7 Solubilidad de los hexacianoferratos II y III separadamente y en mezclas

Especies de hexacianoferratos	Relación	Fe(CN) 6 mg/l	Cadmio	Cobre	Hierro (ferroso)	Manganeso	Zinc
Ferrocianuro	100	750	2.9	4.5	2.9	2.6	2.3
Ferricianuro	0	0	-	-	-	-	-
Ferrocianuro	75	562.5	2	3.6	2	7	4.8
Ferricianuro	25	187.5	3.2	0.8	1	53	45
Ferrocianuro	50	375	2.2	10.2	2.6	12.8	10.2
Ferricianuro	50	375	5	7	0.5	184	55
Ferrocianuro	25	187.5	2	13.4	3.3	31.5	4.1
Ferricianuro	75	562.5	2.8	5.7	1.2	190	47
Ferrocianuro	0	0	-	-	-	-	-
Ferricianuro	100	750	327	74	74	300	256

Fuente: Hendrickson y Daignault, 1973

En ausencia de luz o de catalizadores, el hexacianoferrato II no se oxida al aire en disoluciones neutras o alcalinas. Es oxidado por el peróxido de hidrógeno en disolución ácida pero no en disolución alcalina. El cloro, el hipoclorito y el ozono, todos producen hexacianoferrato III. Cuando se emplean estos reactivos para la destrucción de cianuros, la adición de un agente reductor adecuado favorecerá su reducción y eliminación. El pH debe ajustarse entre 3,0 y 7,5 para la reacción. Los agentes reductores apropiados son el Na_2SO_3 , el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, el clorhidrato de hidroxilamina y la hidracina.

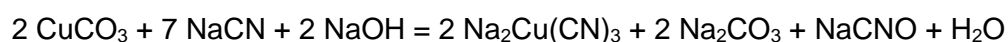
El ferrocianuro se une fácilmente con las resinas permutadoras de aniones de base débil y de base fuerte, debido a su elevada carga negativa. La reacción es sumamente selectiva para el ferrocianuro con relación a los demás aniones que llevan cianuro. Las resinas de base débil pueden regenerarse utilizando

disoluciones de hidróxido sódico de 1-10 %. El enlace entre el ferrocianuro y las resinas corrientes de base fuerte (por ejemplo, IRA-400) es tan fuerte que la regeneración es muy difícil. Sin embargo se ha diseñado específicamente para este fin una resina (IRA-958) que se regenera con una disolución de cloruro sódico.

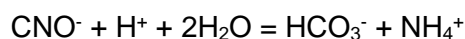
2.3 Química de otros derivados y compuestos de cianuro

2.3.1 Cianato

El cianato (CNO^-) es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ión cianuro y el oxígeno (catalizado por la presencia del ión cúprico), o durante el tratamiento de efluentes que contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, el ión hipoclorito o algunos otros. Si el mineral a tratar contiene carbonato cúprico, el cianato se puede producir en el mismo tanque de lixiviación (en forma de NaCNO). Su formación puede ser descrita por medio de la siguiente reacción:



El cianato puede hidrolizarse para producir ión amonio, de la siguiente forma:



No se han llegado a entender del todo los factores que afectan la velocidad de la hidrólisis del cianato.

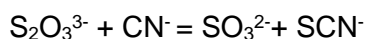
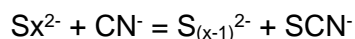
El cianato puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato, siempre que se usen agentes oxidantes fuertes como el cloro (pH de 8 a 9 y tiempos de reacción de

1,5 horas, Scott y Engles, 1981). Además, el cianato es estable en condiciones básicas pero se descompone en medio ácido para generar iones amonio.

El cianato se equilibra en el agua para formar el isocianato, que puede reaccionar con varios compuestos orgánicos e inorgánicos. La literatura especializada ofrece muy poca información sobre el destino final y el comportamiento del cianato inorgánico. Asumir que el único mecanismo de descomposición del cianato es la hidrólisis para formar amoníaco y carbonato puede ser una simplificación excesiva y debería ser objeto de una investigación más detallada.

2.3.2 Tiocianato

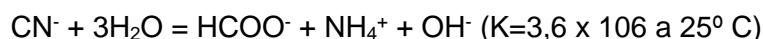
El tiocianato se forma por la reacción del ión cianuro, del oxígeno y de sustancias que contienen azufre, resultando ser mucho menos tóxico que el cianuro. Los tiocianatos son más estables que los cianatos y que el ión cianuro en solución acuosa. Las especies con azufre en la forma más susceptible de producir tiocianato son los polisulfuros y el tiosulfato (Smith y Mudder, 1991). Las reacciones respectivas pueden ser resumidas de la forma siguiente (Meehan, 2001):



En soluciones de naturaleza neutra o básica, tanto los polisulfuros como el tiosulfato son productos de oxidación de sulfuros. La calcopirita, la calcocita, la pirrotina y el azufre nativo contribuyen con parte de su contenido en azufre a la formación de tiosulfato, mientras que el azufre de la pirita y de la esfalerita es muy poco reactivo frente al cianuro (Venter et al., 2004).

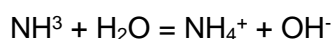
2.3.3 Amoníaco

El ión cianuro se hidroliza lentamente en el agua para formar ión formiato y amonio según:



Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro -y por lo tanto formación de amonio durante la cianuración en los niveles de pH habitualmente utilizados, es decir, a pH en torno a 10. Sin embargo, la presencia de amoníaco (en forma de ión amonio) es más probable en los desechos que contienen cianuro debido a la hidrólisis del cianato, tal como se describió en la reacción 10, aunque este mecanismo no se vea favorecido a un pH alto (Sharer et al., 1999).

En solución acuosa, el amoníaco libre (NH_3) existe en equilibrio con el ión amonio (NH_4^+):



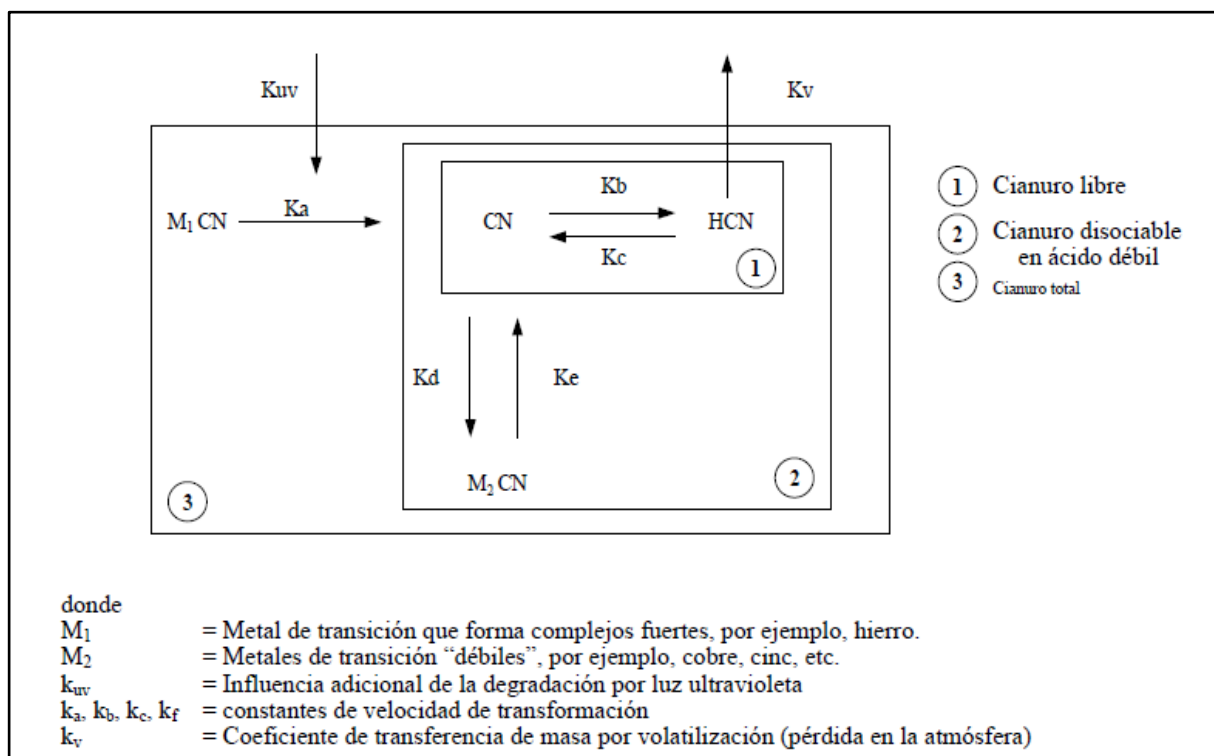
El amoníaco libre puede formar complejos metálicos con el cobre y el níquel, pero en las concentraciones en las que se presenta en los efluentes del procesamiento de minerales auríferos, no compite eficazmente con el cianuro o con el tiocianato como agente para la formación de complejos (Higgs, 1992). La concentración de amoníaco libre ($\text{pK}_a = 9,25$ a 25° C) aumenta con el pH y la temperatura. El amoníaco libre es tóxico para la mayoría de los seres vivos. Este compuesto se volatilizará en el aire a un nivel elevado de pH, pero permanecerá en solución, al igual que el ión amonio, en condiciones neutras de pH. Los principales mecanismos de eliminación del amoníaco en el ambiente acuático son la nitrificación biológica, eliminación por las plantas y la adsorción en las arcillas.

2.4 Geoquímica del cianuro

Para deducir las posibles reacciones geoquímicas, es preciso relacionar las reacciones del cianuro con las propiedades físicas y químicas de los materiales naturales. Los minerales, las rocas y los suelos contienen, en mayor o menor cuantía, silicatos, aluminosilicatos, minerales arcillosos, sulfuros, carbonatos y óxidos (más corrientemente de hierro y manganeso) como fases minerales, además de materia orgánica, agua y gases en algunos casos. Estos son los compuestos que pueden reaccionar con las disoluciones de cianuro en la lixiviación de pulpas, en los embalse de estériles, en las pilas de lixiviación o en los suelos subyacentes y lechos acuíferos. Los componentes sólidos pueden regular la química de la disolución en lo que se refiere a alcalinidad o acidez (control del pH), capacidad de estabilización y grado de oxidación o reducción (potencial redox), dando como resultado la adsorción por intercambio de iones o la reacción química en la disolución de cianuro (por ejemplo, precipitación de un compuesto insoluble).

Para aplicar el conocimiento de la química de los cianuros y relacionarlo con los datos analíticos (cianuro total, cianuro dissociable en ácido débil y cianuro libre) es necesario tener una idea de sus interrelaciones. La figura 2.3 muestra un sistema geoquímico, tal como se encuentra en un sistema de estériles o lixiviación en pila, con complejos metálicos “fuertes” y “débiles” y relaciona estos complejos con la hidrólisis del cianuro y la volatilización del HCN. Se muestra la contribución de cada uno al análisis de cianuro “libre”, de cianuro dissociable y de cianuro total. Además utilizando las ecuaciones dadas en esta figura puede calcularse el balance de masas del cianuro. Claro está que esta expresión de las relaciones entre cianuros es muy simple, pero es una herramienta efectiva para combinar la química teórica

del cianuro con los valores analíticos efectivos que se utilizan día a día en la industria.



Fuente: Smith y Mudder, 1991

Figura 2.3 Interrelaciones de química de cianuros

Se pueden añadir, si es necesario, las reacciones de cianuro a cianato, por ejemplo:



El balance de masas (MCN, FCN, TCN) puede obtenerse así:

$$\frac{\partial(\text{MCN})}{\partial(t)} = -K(\text{MCN}) - K_{uv}(\text{MCN})$$

- $K_{uv}(\text{MCN})$: Degradación por luz ultravioleta influye en la reacción.

- $K(\text{MCN})$: Degradación por luz ultravioleta no influye en la reacción.

$$\frac{\partial(\text{FCN})}{\partial(t)} = K(\text{MCN}) + K_{uv}(\text{MCN}) - \frac{K_v}{Z}(\text{HCN})$$

Donde Z está relacionada con el volumen y la superficie de volatilización de HCN.

$$Z = \frac{V(\text{m}^3)}{A(\text{m}^2)} = m$$

$$\frac{\partial(\text{TCN})}{\partial(t)} = \frac{K_v}{Z}(\text{HCN})$$

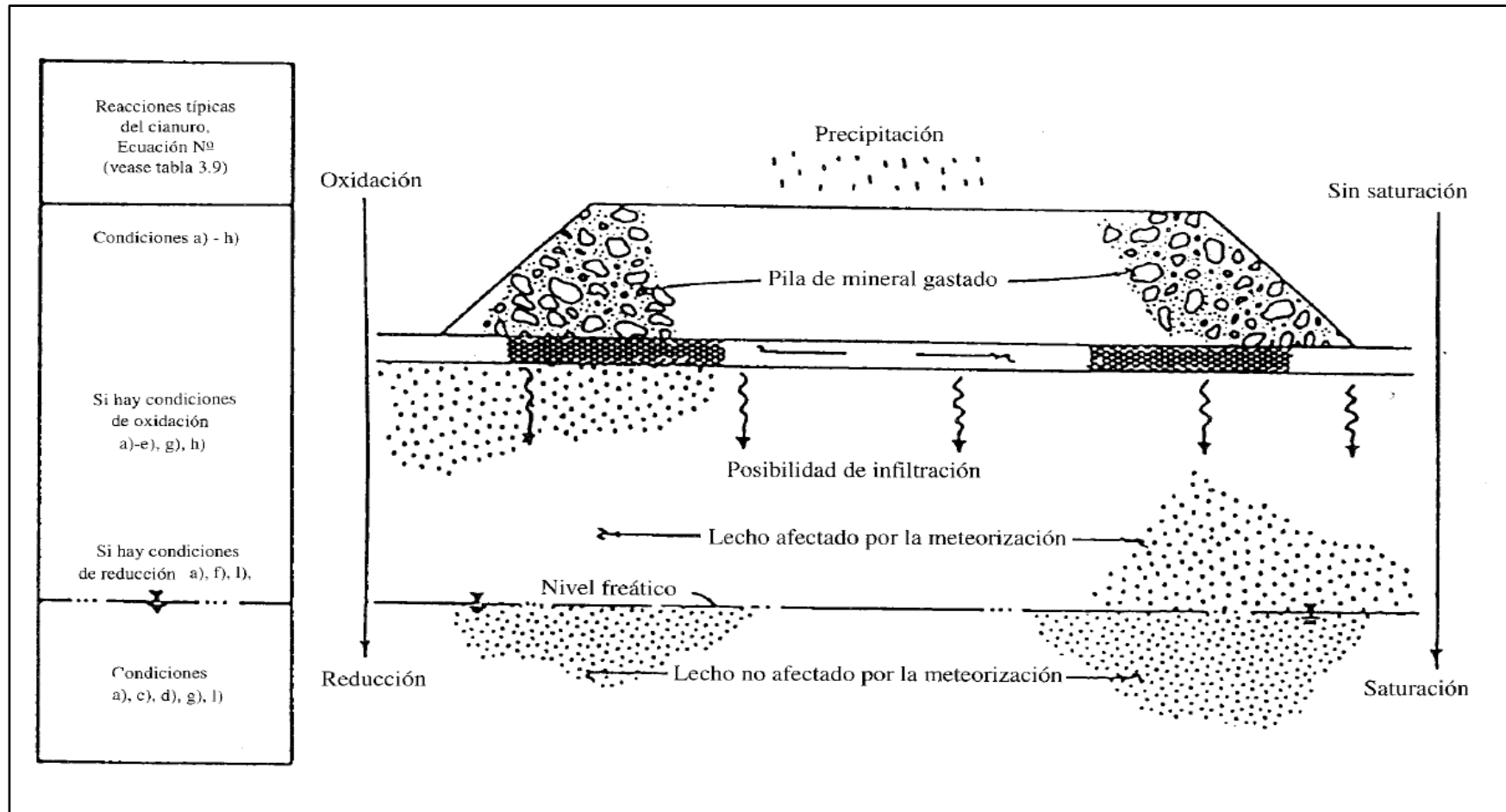
Donde no hay degradación de MCN por luz ultravioleta.

2.5 Geoquímica del cianuro en la lixiviación en pila

En la figura 2.4 se presentan las posibles condiciones geoquímicas y reacciones del cianuro en una explotación de lixiviación en pila mediante cianuro.

En las partes superiores de la figura 2.4 (la pila y el lecho) predomina el ambiente oxidante. La “elevada” permeabilidad de la misma pila, que es una exigencia básica para que se produzca la lixiviación, asegura una razonable circulación de aire. Además el oxígeno disuelto en cualquier precipitación que se infiltre en el sistema ayuda a mantener oxidante el ambiente geoquímico.

En el lado izquierdo de la figura 2.4 están anotadas las reacciones o posibles reacciones del cianuro. Estas reacciones y sus correspondientes ecuaciones (en forma algo simplificada) aparecen también en la tabla 2.8. Dichas reacciones han sido discutidas con más detalle por Smith y Struhsacker (1988).



Fuente: Smith y Mudder, 1991

Figura 2.4 Condiciones geoquímicas prevalcientes y reacciones típicas del cianuro en el ambiente de una lixiviación en pila abandonada.

Tabla 2.8 Reacciones típicas del cianuro en ambiente de lixiviación en pila.

a)	Hidrólisis	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{OH}^-$
b)	Oxidación de HCN/CN	$2\text{HCN} + \text{O}_2 = 2\text{HCNO}$ $2\text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{catalizador} = 2\text{CNO}$
c)	Hidrólisis de CON	$\text{HCNO} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
d)	Hidrólisis/saponificación de HCN o bien	$\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{COOH}$ $\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HCOOH}$
e)	Biodegradación aerobia	$2\text{HCN} + \text{O}_2 + \text{enzima} = 2\text{HCNO}$
f)	Formación de tiocianato	$\text{S}_x + \text{S}^{2-} + \text{CN}^- = \text{S}_{x-1} + \text{CNS}^-$ $\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CN}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{CNS}^-$
g)	Disociación de un compuesto de cianuro	$\text{NaCN} = \text{Na}^+ + \text{CN}^-$
h)	Formación de complejo cianurado metálico	$\text{Zn}(\text{CN})_2 + 2\text{CN}^- = \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$
i)	Biodegradación anaerobia	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{S}(\text{acuoso}) = \text{HCNS} + \text{H}^+$ $\text{HCN} + \text{HS}^- = \text{HCNS} + \text{H}^+$

CAPITULO III

TRATAMIENTOS DE EFLUENTES CON CONTENIDO DE CIANURO

Aunque los procesos metalúrgicos empleados en una explotación minera sean similares, las características del agua residual varían ampliamente y no existe un procedimiento único para su depuración. La selección de procesos de tratamiento, debe ser específica para cada lugar concreto y es esencial la experiencia.

Una vez se han seleccionado varios procedimientos de tratamiento y agrupado en un diagrama de depuración preliminar, el paso siguiente en el proceso de selección consiste en efectuar una comparación de los costes de capital y de explotación previstos, la seguridad del sistema y la facilidad de operación. En el caso de que haya dos procesos que proporcionen igual eficacia, se elige el más económico, siempre y cuando sea seguro y pueda aplicarse de un modo continuo.

3.1 Métodos de recuperación de cianuro

3.1.1 Carbón activado

El carbón activado actúa de dos formas: proporciona un sitio activo para la adsorción y actúa como un catalizador para la oxidación.

El carbón activado es capaz de adsorber hasta 5 mg CN-/ g de carbón de soluciones alcalinas, aireados, que contiene cianuro. En la presencia de un

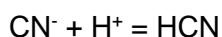
catalizador, como cromo, esta cantidad puede aumentarse a 25 mg CN-/ g de carbón. El cianuro puede ser recuperado en soluciones de baja fuerza iónica y alta temperatura. A pesar de la capacidad de carbón activado para adsorber cianuro, una eliminación eficaz sólo puede lograrse si el cianuro está presente en forma complejos metálicos que se adsorben fácilmente, tales como el zinc, el cobre y níquel.

El uso de carbón activado para la oxidación del cianuro a cianato se investigó en los años 60 y 70. Se encontró que el cianuro adsorbido se oxida catalíticamente y la superficie de la cianato de carbón en presencia de oxígeno. La presencia de cobre en esta reacción y la adición continua de los resultados de cobre en la hidrólisis de cianato de amonio y carbonato de (Marsden et CASA, 1993).

3.1.2 AVR - Acidificación, Volatilización y Regeneración

El proceso AVR aunque no es un proceso de detoxificación, si no de regeneración del reactivo, este método emplea principios que bien podrían ser usados para la eliminación de los complejos de cianuro disueltos en el efluente, y se considera, por consiguiente, oportuna una breve descripción del mismo en este punto.

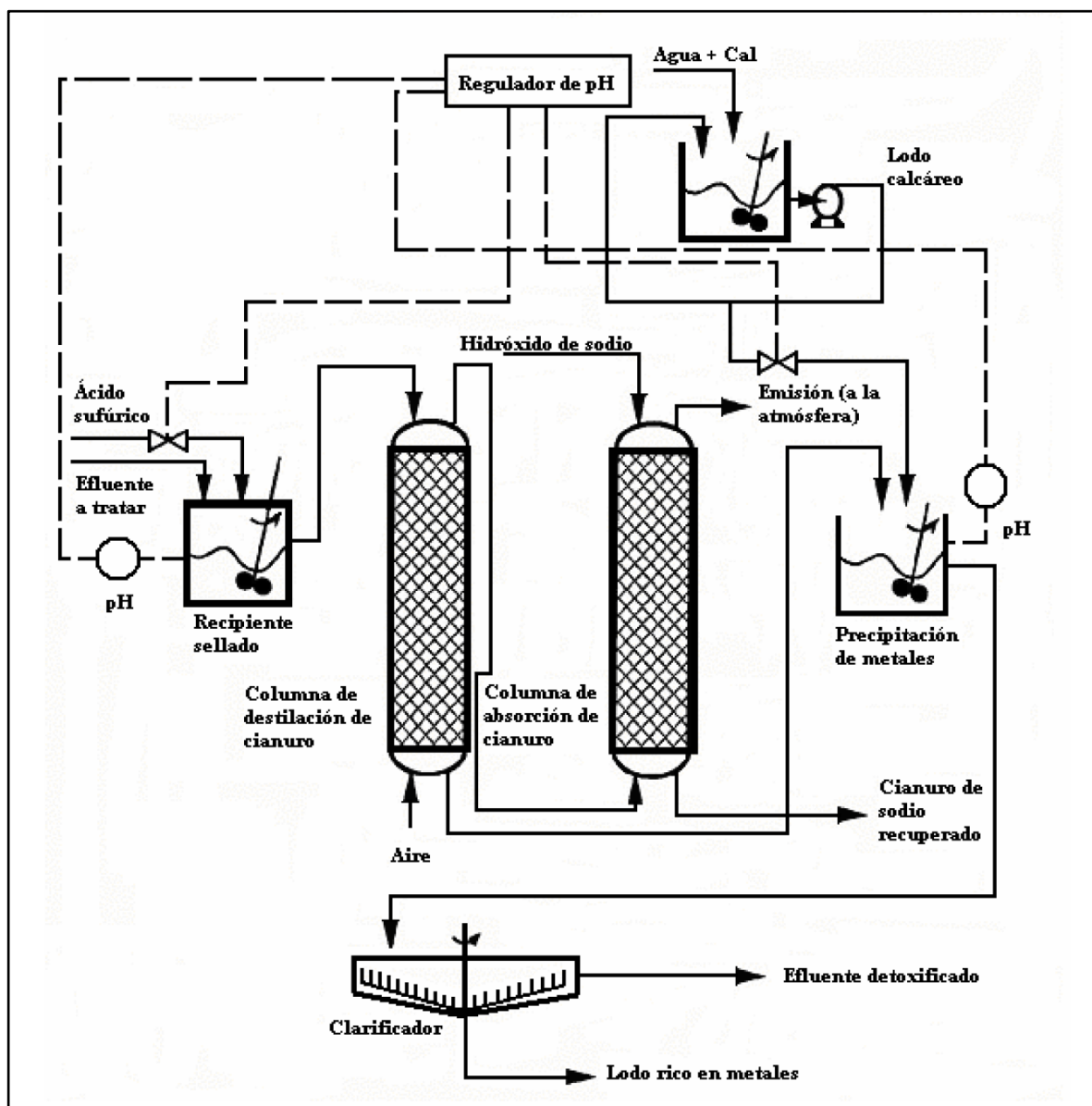
El proceso de Acidificación-Volatilización-Regeneración (AVR) es una aplicación directa de este principio. Utilizando ácido sulfúrico se provoca un descenso del pH de la solución, buscando promocionar la formación de ácido cianhídrico que, una vez en estado gaseoso, es absorbido en una solución de hidróxido de sodio. Las reacciones que tienen lugar son:



El proceso de Acidificación-Volatilización-Regeneración (AVR) para la recuperación del cianuro se muestra en la figura 3.1.

El proceso consiste en la adición de ácido sulfúrico a la solución residual, con lo que consigue la liberación de ácido cianhídrico en estado gaseoso. La corriente gaseosa (aire cargado con ácido cianhídrico) producida en el reactor es conducida entonces a una columna estanca, desde donde es absorbida a una segunda columna, que posee un sistema a contracorriente por donde circula una solución de sosa cáustica (NaOH).

Así, el cianuro de sodio formado puede ser recirculado al proceso de cianuración, lo que queda reflejado en la economía del mismo. A la solución detoxificada, por otra parte, se le añade cal en forma de caliza para promover la precipitación de los metales pesados que pueda contener la solución. Según pruebas piloto, los valores de cianuro total del efluente pueden ser reducidos por esta vía desde 330 mg/l a <2 mg/l (Smith y Mudder, 1991). Aunque no se ha extendido su aplicación, el proceso se empleó durante varias décadas, sobre todo en la minería sudamericana y en algunas partes de Australia, como la mina Beaconsfield, en Tasmania. En este caso, el sistema se diseñó con unos altísimos niveles de seguridad, incorporando un sistema estanco que trabaja en depresión. La recuperación de reactivo alcanzada era muy buena, llegando al 95% (Smith y Mudder 1991).



Fuente: Higgs, 1992

Figura 3.1 Esquema del proceso AVR

La gran ventaja del proceso es obvia, sobre todo en minas remotas: el reactivo es reciclado, y los costes de operación reducidos. Además, se evita el problema de toxicidad en la solución residual debida a los productos de oxidación del cianuro (cianato, tiocianato y cloraminas). La mayor limitación del empleo de este proceso es su mayor complejidad, cuando se compara con otras alternativas de detoxificación; además, implica la manipulación en grandes cantidades de ácido

cianhídrico. Por otra parte, no se ha podido llegar a demostrar que la calidad de los efluentes una vez tratados es lo suficientemente buena como para una descarga directa.

Tabla 3.1 Características químicas de un efluente antes y después del proceso AVR

Parámetro (1,2)	Concentración media antes de la recuperación de la recuperación	Concentración media después de la recuperación de la recuperación
Arsénico	0,36	0,01
Cadmio	0,01	0,004
Cromo	0,01	<0,02
Cobalto	0,21	0,16
Cobre	2,6	0,39
Hierro	16,0	0,07
Plomo	0,14	0,10
Mercurio	0,016	0,014
Níquel	0,20	0,09
Plata	2,0	0,9
Cinc	93,3	0,09
Tiocianato	33,6	31,3
Cianuro total	330	1,7
Cianuro Método-C	294	1,2
Amoniaco (expresado en N)	19,3	18,6
Nitrato (expresado en N)	—	25,4
Sulfato	—	1450
pH (en unidades pH)	10,4	—

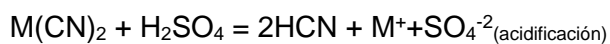
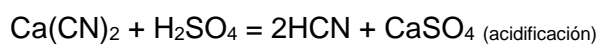
Fuente: Mudder y Goldstone, 1989

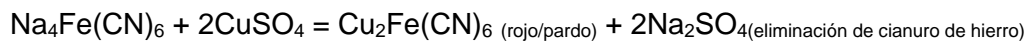
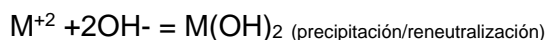
Notas:

(1) Concentraciones en mg/l salvo indicación en contrario.

(2) Todos los valores son el resultado de análisis directo de muestras.

La química simplificada del proceso se representa con las siguientes reacciones:





3.1.3 Intercambio iónico

La aplicación de las resinas de intercambio iónico en la destrucción de complejos cianurados ha sido desarrollada en varias publicaciones. Estos métodos han sido patentado por diferentes empresas estando en uso alguna de ellas en la actualidad.

Si bien el procedimiento presenta algunas variantes, aquí presentamos la que resulta desde nuestro punto de vista, el más adecuado.

El proceso utiliza una resina de intercambio aniónico, la que es efectiva en la absorción de los complejos de cianuro metálicos (Fleming, 1998).

Los iones de cianuro no acomplejados son débilmente retenidos. Para solucionar este problema se debe agregar un acomplejante (por ejemplo Cu^{++}) en cantidades suficientes, de forma que nos asegure que todo el cianuro presente esté acomplejado con algún metal. La solución conteniendo estos complejos metálicos cianurados es colocada en contacto con las resinas por medio de columnas de intercambio iónico (aniónico).

Posteriormente la resina cargada es desabsorbida mediante la aplicación de una solución ácida, la que produce un quiebre del complejo generando CNH (gas).

Para ayudar a la extracción del gas cianhídrico se trabaja inyectando una corriente de aire, quedando en la elusión ácida los metales contenidos.

El gas cianhídrico es conducido a otra columna en donde entra en contacto con una solución de OHNa (pH = 12). De esta forma podemos recuperar el cianuro en forma de sal (NaCN) para ser reutilizado en el proceso de lixiviación. La elusión ácida es neutralizada y precipitados los metales en forma de hidróxidos, luego por una separación sólido líquido los metales son extraídos o recuperados.

Tabla 3.2 Resultados de permutación iónica empleado la resina permutadora de iones la resina IRA-958

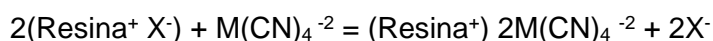
Parámetro del efluente	Concentración en efluente (mg/l)	Concentración en efluente después de 48 horas (mg/l)	Concentración en efluente después de 96 horas (mg/l)
Cianuro Total	1.3	1.3	1.5
Cianuro WAD	1.2	1	1.2
Cobre disuelto	0.39	0.1	0.19
Mercurio disuelto	0.02	0.013	0.018
Plata disuelto	1.2	1.2	1.2
Cinc disuelto	0.1	0.1	0.07
Amoniaco expresado en N	18.6	—	16.5

Fuente: Mudder (datos no publicados)

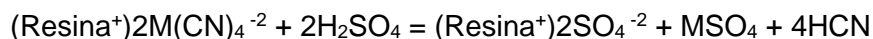
3.1.3.1 Sistema CY-TECH de permutación de iones

Recientemente se ha renovado el interés por la utilización de la tecnología de permutación de iones para el tratamiento de aguas residuales de cianuración. El objetivo del proceso es producir efluentes ambientalmente aceptables y recuperar el cianuro en forma utilizable. Se ha formado una nueva empresa, Cy-Tech, Inc., para evaluar y comercializar un nuevo sistema de extracción de cianuro por permutación iónica. Hay otras sociedades que están también evaluando sistemas y tecnologías similares.

El proceso representado en la figura 3.2 es para el tratamiento de una disolución estéril clarificada, procedente de la planta de Merrill-Crowe. Durante el ciclo de adsorción, los cianuros son adsorbidos de la disolución por una resina permutadora de aniones de base fuerte, como se indica en la siguiente ecuación para un cianuro complejo metálico divalente:

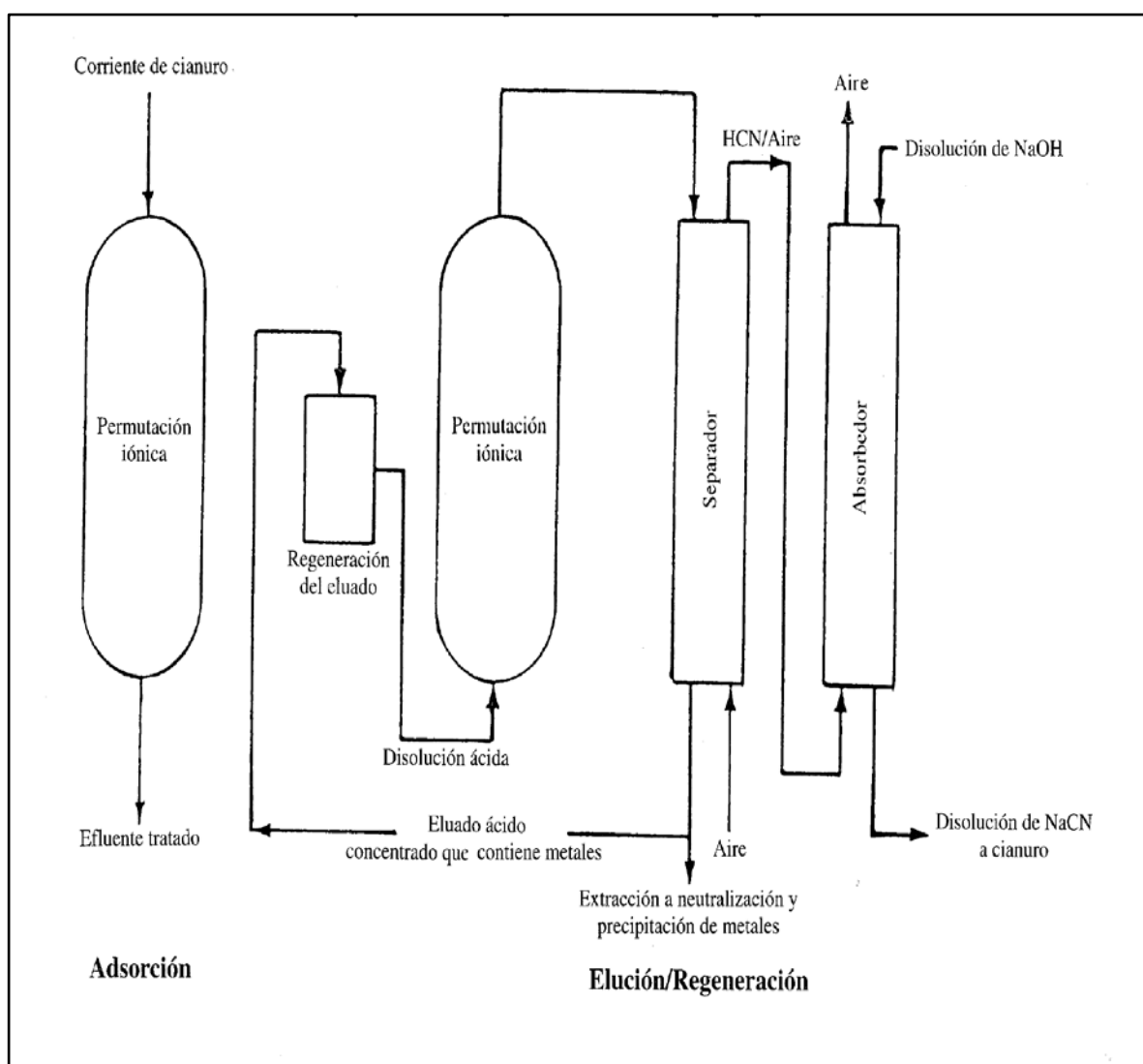


En este caso X es el anión sulfato, que se une inicialmente a la resina. El paso de la disolución estéril a través de la columna de resina continúa mientras la concentración de cianuro en el efluente tratado permanezca por debajo del contenido límite fijado para la descarga. Cuando se sobrepasa el contenido límite, se considera que la resina de la columna está cargada. Si el tratamiento se hace de forma continua, la corriente de estéril se traslada a una columna nueva de resina. La columna saturada se despoja entonces de su contenido de cianuro y metal haciendo pasar en corriente ascendente una disolución diluida de ácido sulfúrico a través del lecho de resina, con arreglo de la siguiente ecuación:



El eluido ácido, que contiene sulfatos metálicos solubles y cianuro de hidrógeno, pasa después en corriente descendente a través de una columna rellena depuradora donde se pone en contacto con flujo de aire a contracorriente. El aire cargado de HCN se conduce a una columna de absorción con relleno para recuperación. Por ella circula una disolución absorbidora alcalina con pH 12 y el cianuro de hidrógeno se convierte en cianuro sódico para reutilización.

La disolución que sale de la columna rellena depuradora es reacidificada y reciclada continuamente volviendo a la columna de permutación iónica para ser eluida, extrayéndose una parte para neutralización y precipitación de metales. La disolución absorbadora alcalina que contiene el cianuro regenerado vuelve a introducirse en el circuito de cianuración.

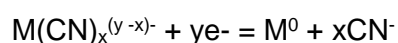


Fuente: Smith y Mudder, 1991

Figura 3.2 Sistema CY-TECH de recuperación de cianuro por permutación iónica

3.1.4 Electrolisis - Electrodiálisis - Ósmosis Inversa

Los complejos metálicos de cianuro son susceptibles, cualquiera que sea su estabilidad, de ser disociados en el correspondiente metal y el ión cianuro mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos inmersos en la misma solución, de la siguiente forma:



Cabe hacer notar que en algunas plantas se utilizó esta metodología para regenerar el ión cianuro y volver a reciclarlo al proceso.

Según Young y Jordan, 2000, la electrolisis se sigue investigando como vía detoxificadora de efluentes cianurados, y comienza ser económicamente viable en soluciones muy diluidas.

Otro método que se basa en el mismo principio permite la eliminación de los compuestos cianurados de la solución acuosa mediante el empleo de membranas, bien sea aplicando una electrodiálisis o por ósmosis inversa.

En el primer caso, se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos separados por una membrana permeable a los compuestos de cianuro. La solución detoxificar se coloca en la parte catódica de la cámara y, al aplicar la diferencia de potencial, debido a su carga eléctrica negativa, el ión cianuro migrará hacia la parte anódica, donde tiene lugar una oxidación.

En la ósmosis inversa, a la solución a tratar se le aplica una presión para obligarla a atravesar una membrana que, en este caso, es impermeable a los compuestos cianurados.

3.2 Degradación del cianuro

3.2.1 Degradación natural

A finales de los años setenta, se dirigió la atención hacia el desarrollo de este proceso como tratamiento primario de las pulpas de estériles y aguas estériles que contenían cianuro. Las ventajas que ofrecía eran sus bajos costes de capital y de explotación, comparados con los procesos de oxidación química que se estaban considerando en aquella época. Sin embargo, no había prácticamente datos disponibles, que hiciesen posible el diseño del proceso o la predicción del posible tratamiento. Aunque los conocimientos sobre la materia han aumentado notablemente en los últimos cinco años, no hay aún suficiente información publicada utilizable para el diseño de un sistema de tratamiento con circulación continua.

En colaboración con las empresas de la minería del oro, el Centro de Tecnología de Agua Residual (WTC) de Environment Canada comenzó en 1979 estudios para desarrollar un mejor conocimiento de la degradación natural y obtener información que pudiera emplearse en el diseño de procesos. Se realizaron trabajos de campo y de laboratorio y la investigación continúa a causa del gran interés que ofrece para el tratamiento del cianuro. Tres minas canadienses (Dome, Cullaton Lake y Lupin) han diseñado vertederos de estériles o balsas de retención de efluentes para acondicionar este proceso como tratamiento primario para el cianuro. Otra mina (Giant Yellowknife) está utilizando el método para el tratamiento parcial de su agua

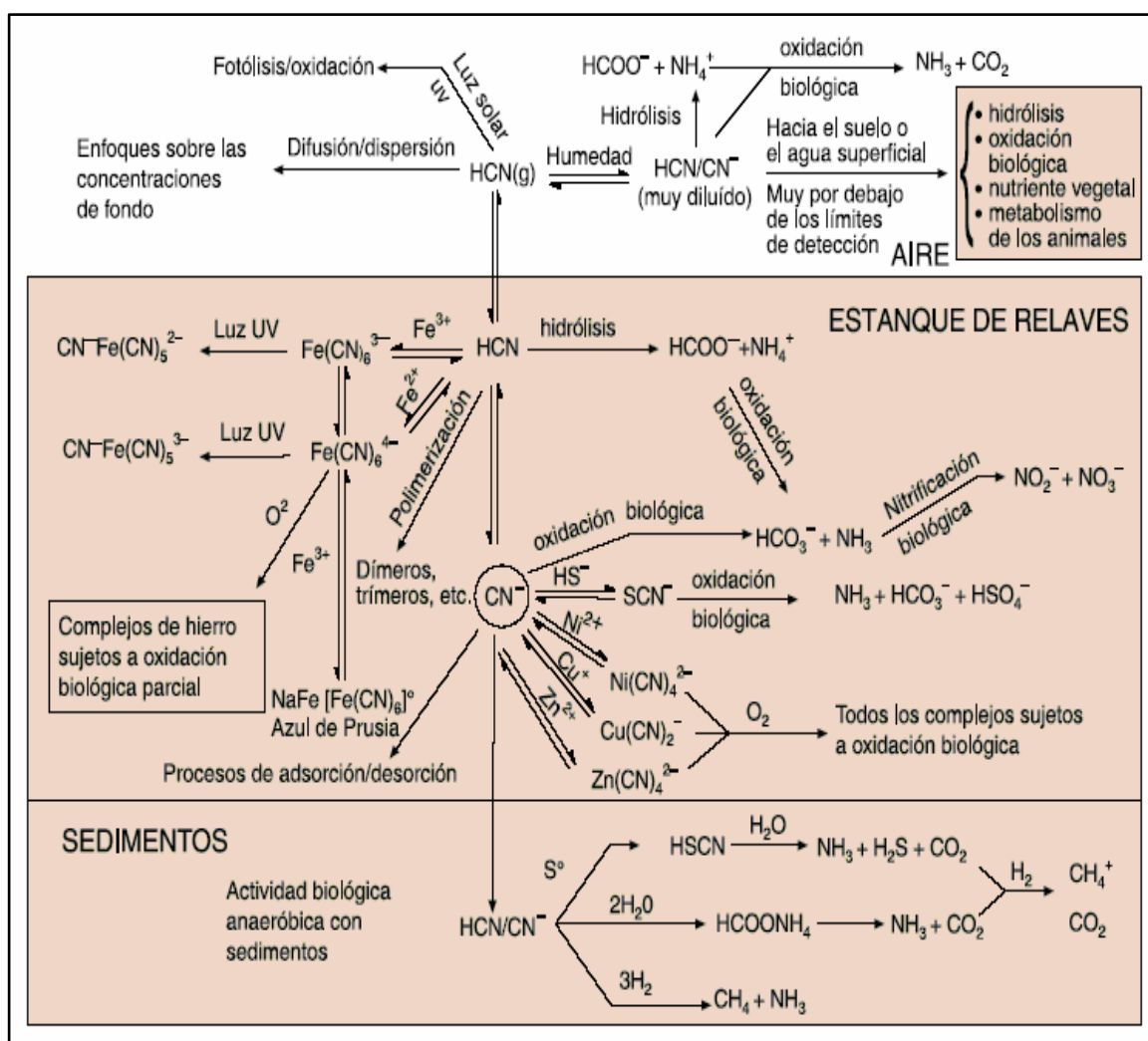
residual que contiene cianuro, mientras que hay otras que lo están considerando como un proceso de pretratamiento que ha de ir seguido por otros sistemas de tratamiento más completo

La degradación natural del cianuro es el resultado de la interacción entre varios procesos tales como volatilización, hidrólisis, fotodegradación, disociación, oxidación química y bacteriológica y precipitación (Schmidt, 1981; Leduc, 1982). Extensos experimentos a escala de laboratorio llevados a cabo en el WTC sobre disoluciones sintéticas de cianuro (Simovic, 1984 a) han demostrado que los principales mecanismos determinantes de la degradación natural son la volatilización del cianuro de hidrógeno y la disociación de los complejos metálicos.

En una disolución acuosa, el ion cianuro se halla en equilibrio con HCN molecular, dependiendo la cantidad relativa de una y otra forma del pH. Cuando el pH está próximo a 8, la mayor parte del cianuro libre (99,5%) está en forma de HCN volátil. El HCN molecular tiene una tensión de vapor relativamente alta y por consiguiente puede volatilizarse fácilmente en la atmósfera. En una balsa de estériles el pH, que generalmente es alto, disminuye gradualmente a consecuencia de la recarbonación natural (contacto con el CO₂ del aire, durante todo el tiempo que la balsa no esté cubierta de hielo), la lluvia y la escorrentía superficial. Como resultado, el ion cianuro se convierte en HCN, que se desprende fácilmente de la balsa por volatilización. La volatilización del cianuro de hidrógeno de una disolución agitada se produce rápidamente, pero en una disolución estancada es mucho más lenta.

De los trabajos publicados se deduce que son siete (pH, temperatura, radiación UV, aireación, concentración inicial de cianuro, contenido de metales y relación de

superficie a profundidad) los factores que influyen sobre el proceso de degradación natural (Palay y Horokova-Jakubu, 1959). Sin embargo, los experimentos preliminares a escala de laboratorio en marcha discontinua realizados en el WTC (Simovic, 1984 a) redujeron los factores principales a pH, temperatura, radiación ultravioleta y aireación.



Fuente: Smith y Mudder, 1991

Figura 3.3 Procesos de degradación natural del cianuro

3.2.2 Tratamiento biológico

Aunque históricamente los procesos biológicos han demostrado ser eficaces para el tratamiento de concentraciones elevadas de cianuro libre (por ejemplo > 500 mg/l),

su utilización en el tratamiento de aguas residuales estériles o de embalses de estériles que contengan cianuros complejos de metales es muy reciente. A finales de 1984, fue diseñada y puesta en servicio una instalación de depuración biológica a escala industrial en la Mina Homestake, en Lead, South Dakota (Mudder y Whitlock, 1984). La instalación ha estado en funcionamiento durante seis años sin interrupción ni disminución apreciable de su rendimiento (la mayor parte de los datos presentados en esta sección están tomados de la experiencia obtenida en la Mina Homestake).

Por medio de la degradación biológica se eliminan todas las formas de cianuros complejos con metales, incluidos los cianuros disociables en ácido débil y los cianuros complejos de hierro estables, que se eliminan mediante una combinación de oxidación y sorción en la biopelícula. Los metales presentes en el agua residual se eliminan mediante una combinación de adición de coagulantes y adsorción sobre la biopelícula. El amoníaco se elimina también hasta quedar en contenidos muy bajos. El amoníaco se convierte en nitrato mediante un proceso biológico en dos fases, denominado nitrificación. El efluente procedente de la Mina Homestake, una vez depurado, se descarga en un arroyo que sirve como criadero permanente de truchas. Mediante una serie muy extensa de ensayos toxicológicos se comprobó que el efluente era ambientalmente aceptable.

Los sólidos en suspensión en el agua residual, procedentes de desprendimientos de la biopelícula o de los lodos metálicos precipitados, se eliminan del agua residual mediante clarificación. El efluente clarificado pasa a través de un sistema de filtración en arena a presión antes de descargarlo. Los contenidos de cianuro

disociable, cobre, amoniaco y tiocianato en el efluente se mantienen regularmente por debajo de 0,10 mg/l.

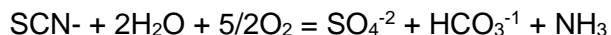
Las únicas exigencias químicas son una aportación de carbono inorgánico (por ejemplo, carbonato sódico anhidro) para ayudar a la nitrificación y fósforo en forma de nutriente traza (es decir, H_3PO_4). Desde su puesta en marcha, la cantidad de estos agentes químicos se ha ido reduciendo constantemente y en la actualidad se consumen en cantidades muy limitadas.

3.2.2.1 Química del proceso

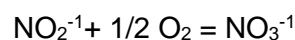
El proceso biológico comprende dos pasos independientes de oxidación bacteriana para facilitar la completa asimilación del agua residual. El primer paso consiste en la descomposición de cianuros y tiocianato por oxidación y la posterior adsorción o precipitación de los metales libres en la biopelícula. Este primer paso está representado por las siguientes ecuaciones:



M = Fe, Cu, Ni, Zn



El segundo paso de la asimilación convierte el amoniaco en nitrato mediante nitrificación convencional. La concentración de amoniaco que necesita oxidación varía de acuerdo con la concentración inicial de amoniaco en el influente y con el amoniaco producido por descomposición de cianuro y tiocianato. El paso de nitrificación se desarrolla con arreglo a las siguientes reacciones:



En un principio se creía que las especies de *Pseudomonas* causaban la completa asimilación del agua residual, que comprendía la oxidación de cianuro, tiocianato y amoníaco. Sin embargo en los efluentes de diversas instalaciones experimentales se encontraron concentraciones elevadas de amoníaco y nitrato que denotaban una nitrificación incompleta. El fango se obtenía de la instalación local de tratamiento de aguas cloacales y las diversas instalaciones biológicas experimentales con organismos de crecimiento en adherencia sobre medio sólido se sembraban con bacterias nitrificantes.

3.2.3 Oxidación con peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador

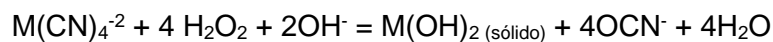
Durante los últimos años se han desarrollado y patentado dos procesos que utilizan el peróxido de hidrógeno para la destrucción del cianuro libre y de los cianuros complejos metálicos mediante oxidación. El primer proceso, conocido como Proceso Kastone, fue propuesto originalmente por DuPont (DuPont Industrial Products Bulletin, N° 20, 1974; y Mathre y DeVries, 1981). El proceso se realizaba con una disolución de peróxido de hidrógeno al 41%, especialmente estabilizada y que contenía unos mg/l de formaldehído y cobre. Dicho proceso se ensayó primero en unidad experimental en marcha continua en Homestake Mining Company (Mudder, 1983; y Trautman, 1981). El segundo proceso, desarrollado por Degussa Corporation, utiliza peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre en concentraciones variables, habiéndose comprobado que no es necesario el formaldehído.

3.2.2.1 Química del proceso

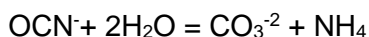
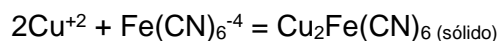
El peróxido de hidrógeno en presencia de cobre oxida el cianuro libre a cianato como se ve en la ecuación.



El cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y cinc (las formas de cianuros metálicos complejos dissociables por ácido débil) se oxida también a cianato durante el proceso. Los metales que quedan libres durante la oxidación se precipitan en forma de hidróxidos hasta alcanzar una concentración final que depende del pH del proceso, según indica la ecuación.



Los compuestos de cianuro ferroso se combinan con el cobre libre en disolución para formar un complejo insoluble representado en la siguiente ecuación.

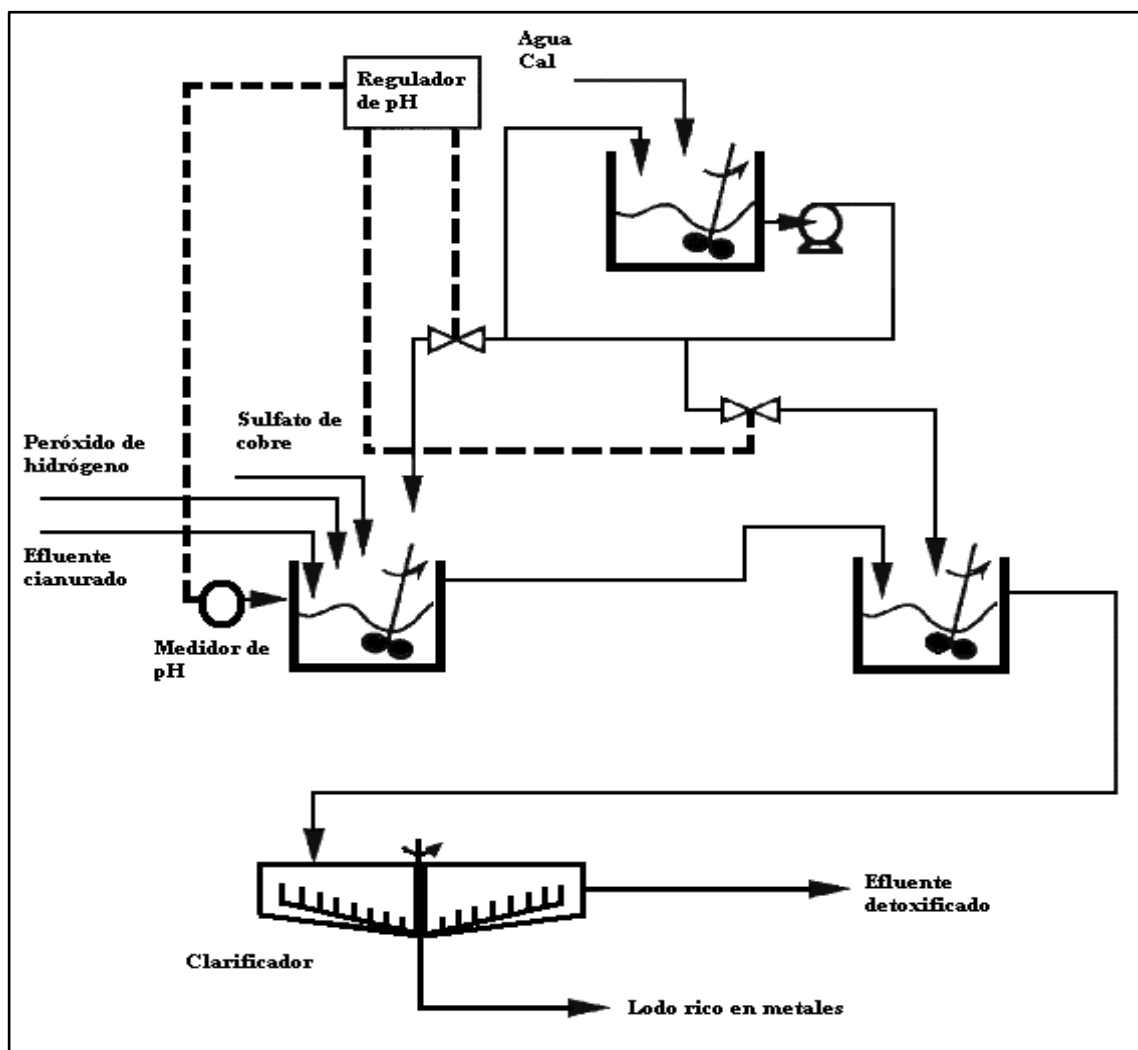


El pH óptimo para la eliminación de metales después de la destrucción del cianuro es 9,0-9,5, si bien el proceso funciona en un amplio intervalo de valores del pH. Un pH inferior a 9,0 es óptimo para la precipitación de cianuros de hierro, pero dado que la eliminación de metales tiene generalmente mayor importancia que la eliminación de cianuro de hierro, es preferible un pH más elevado en el proceso. Generalmente no hace falta un ajuste del pH como ocurre en otros procesos de

tratamiento químico. Las concentraciones de cobre residual resultantes dependen de la concentración inicial de cianuro disociable en ácido débil.

Para producir una concentración inicial de cobre de aproximadamente 10-20% de la concentración de cianuro disociable en ácido débil, se añade al agua residual aun no depurada sulfato de cobre pentahidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). La concentración de peróxido de hidrógeno necesaria varía según los contenidos iniciales de cianuro total y cianuro disociable en ácido débil en el agua residual no depurada.

En general, en las aplicaciones a escala industrial se utiliza un exceso de peróxido de hidrógeno de 200 a 450 por ciento del teórico. El periodo de reacción necesario varía desde aproximadamente 20 minutos hasta 4,0 horas, dependiendo de la relación de cobre a cianuro, de los contenidos de cianuro y de la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada. La velocidad de la reacción aumenta bruscamente cuando se incrementa la concentración de cobre. Sin embargo, al aumentar la concentración de cobre aumentan también las eventuales dificultades inherentes a la eliminación del metal de la disolución.



Fuente: Higgs, 1992

Figura 3.4 Diagrama de flujo del proceso de oxidación por peróxido de hidrógeno

3.2.4 Oxidación con SO_2 /aire

Hay dos versiones patentadas del proceso de destrucción del cianuro por bióxido de azufre y aire. El primer proceso patentado, que es el más conocido, es el que ha comercializado Inco, mientras que el segundo proceso se ha desarrollado en Heath Steel Mines Ltd., habiéndose concedido la patente a Noranda Incorporated (Ferguson y Walker, 1985). El proceso Inco está basado en la conversión de cianuro disociable en ácido débil a cianato, utilizando mezclas de SO_2 y oxígeno del

aire, en presencia de concentraciones elevadas de cobre y controlando el pH dentro de un cierto intervalo. El proceso Noranda difiere en que se utiliza bióxido de azufre puro y no se necesita aire.

En el proceso Noranda, el bióxido de azufre puro o el bióxido de azufre líquido de calidad industrial se introduce en una disolución o pulpa para rebajar el pH hasta el intervalo de 7.0 - 9.0.

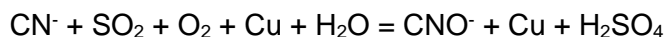
Después se añade una disolución de sulfato de cobre en proporción adecuada para generar un efluente que contenga la concentración de cianuro deseada.

En el método Inco las distintas formas de cianuro se eliminan por procesos diferentes. Uno de los procesos efectúa la conversión del cianuro disociable en ácido débil a cianato. Los cianuros complejos de hierro se reducen al estado ferroso y se precipitan de modo continuo como sales metálicas de ferrocianuro insolubles de fórmula general $M_2Fe(CN)_6$, donde M puede ser cobre, níquel o cinc. Los metales residuales liberados de los cianuros complejos se precipitan en forma de hidróxidos.

El tiocianato puede eliminarse también, pero solo después de haber sido eliminado el cianuro. Durante un funcionamiento normal se oxida aproximadamente de 10 a 20 por ciento del tiocianato presente. Para obtener mayor reducción hacen falta tiempos mayores de retención y la adición de más reactivos.

3.2.4.1 Química del proceso Inco

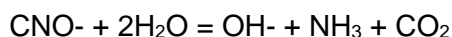
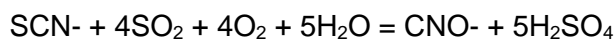
Se supone que la conversión de las formas de cianuro disociable en ácido débil se realiza con arreglo a la siguiente reacción:



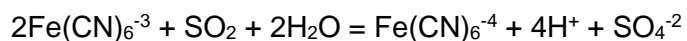
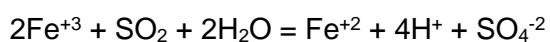
Los consumos teóricos de bióxido de azufre y de cal como reactivos son de 2,5 mg de SO₂ por miligramo de cianuro dissociable y de 2,2 mg de CaO por miligramo de cianuro dissociable, respectivamente. En la práctica el consumo de reactivos suele ser mayor debido a diversos factores. El tiempo de reacción varía aproximadamente entre 20 y 120 minutos. La concentración de cobre necesaria para un tratamiento continuo depende de las características químicas específicas del agua residual y debe determinarse empíricamente mediante ensayos en laboratorio o en instalación experimental.

Además del bióxido de azufre en forma de gas, hay otros reactivos utilizados habitualmente que son el sulfito de sodio y el meta-bisulfito de sodio.

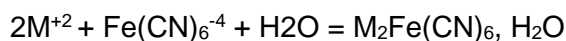
La oxidación del tiocianato, que generalmente queda limitada a 10-20%, y la hidrólisis del cianato se producen con arreglo a las siguientes reacciones:



La eliminación del cianuro de hierro se inicia por reducción del hierro del estado férrico a ferroso con arreglo a una de las siguientes reacciones:

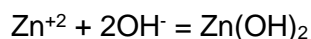
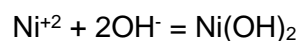
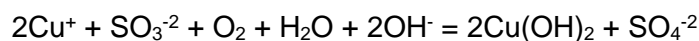


El cianuro complejo ferroso se elimina después mediante precipitación con cobre, cinc o níquel con arreglo a la siguiente reacción:



(M⁺⁺ es Cu, Ni o Zn)

Los metales residuales que quedan en la disolución se precipitan en forma de hidróxidos según las reacciones siguientes:

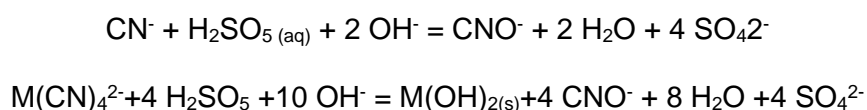


3.2.5 Ácido de caro

El proceso de oxidación mediante el uso del ácido de Caro se desarrolló a escala industrial a finales de los noventa, apareciendo como una alternativa frente a otros métodos oxidantes gracias a las ventajas que presenta (Nugent A.J. and Oliver M.J.; 1991). Actualmente se usa en algunas plantas de USA sustituyendo a métodos anteriores.

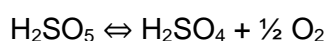
El ácido de Caro es una solución de H₂SO₅ (peroxo-mono-sulfuric-acid.) producido mezclando altas concentraciones de H₂SO₄ (mínimo del 95 %) con H₂O₂ (concentración del 50-60 %). El reactivo se genera continuamente según demanda en la instalación mediante un generador compacto apropiado según patente (Solvay/Peróxidos), ya que tiene que ser dosificado inmediatamente en el tanque de tratamiento para realizar el proceso de oxidación. La reacción es casi instantánea y muy exotérmica obteniéndose a la salida una solución caliente (110-120 °C).

A pesar de ser un ácido, requiere la presencia de una base como el NaOH o Ca(OH)₂, que tiene que ser añadida al efluente al mismo tiempo, para así poder mantener el pH de operación deseado (9-9,5). El proceso de oxidación es el siguiente:

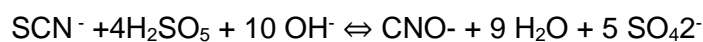


Comparado con otros oxidantes (incluido el H₂O₂), el ácido de Caro tiene una elevada velocidad de oxidación, no requiere adición de catalizadores y es muy eficaz, tanto en soluciones claras como en fangos. Como en el caso del H₂O₂, el cianato formado se hidroliza espontáneamente generando carbonato y amonio.

El residuo de H₂SO₅ que puede permanecer en la solución se descompone según la reacción siguiente generando ácido sulfúrico y oxígeno:



El ácido de Caro, al contrario que el H₂O₂, es capaz de oxidar al tiocianato según la reacción:



Esto constituye una ventaja particularmente importante para el reciclado de efluentes tratados que van a ser reenviados a lechos biológicos para tratamiento de menas de matriz sulfúrica. Mejora, además la precipitación de metales pesados al eliminar los complejos de SCN⁻.

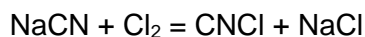
3.2.6 Cloración alcalina

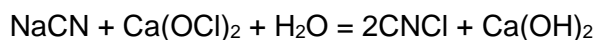
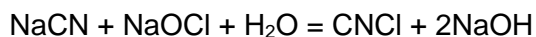
La cloración alcalina es un proceso químico consistente en la oxidación y destrucción de las formas de cianuro libre y cianuro disociable en ácido débil en medio alcalino (pH de 10,5 a 11,5). El cloro se suministra, o bien en forma líquida, o bien como hipoclorito sódico o cálcico, en forma sólida. Las formas sólidas se preparan en disoluciones concentradas antes de emplearlas en el proceso de oxidación. El cloro y el hipoclorito pueden también generarse electrolíticamente, a pie de instalación.

La cloración alcalina es el proceso de destrucción del cianuro más antiguo y más conocido y se basa en la experiencia operacional y en la pericia tecnológica. Las primeras aplicaciones industriales de la cloración alcalina se hicieron en el tratamiento de aguas residuales de galvanostegia y acabado de metales, que contenían también cianuros y metales. La utilización de la cloración alcalina en la depuración de agua residual de mina se debió a la semejanza química observada entre las aguas residuales de galvanostegia y de mina. Todavía existen algunas aplicaciones en minería, si bien la tendencia predominante en la depuración de las aguas residuales excedentes de tratamiento metalúrgico y de embalses de estériles es hacia otros procesos de oxidación.

3.2.6.1 Química del proceso

El primer paso en la destrucción del cianuro utilizando hipoclorito o cloro en forma de gas consiste en la oxidación del cianuro para formar un cloruro de cianógeno intermedio con arreglo a una de las siguientes reacciones:

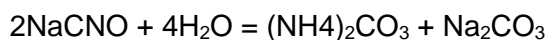




Con el elevado pH de la oxidación, el cloruro de cianógeno intermedio se hidroliza rápidamente a cianato según la siguiente reacción:



El primer paso de oxidación completa lleva unos 15 minutos a un pH de 10,5. El segundo paso de la oxidación comprende la hidrólisis del cianato a amoníaco y carbonato, en presencia de cloro o hipoclorito con arreglo a la siguiente reacción:



La hidrólisis necesita un tiempo aproximado de 1,0 a 1,5 horas, pero se suelen emplear periodos de reacción de varias horas. Si se añade cloro o hipoclorito en exceso, el amoníaco reacciona posteriormente mediante un proceso de cloración hasta el punto de aumento rápido del cloro residual, para generar nitrógeno gaseoso como indica la ecuación siguiente:



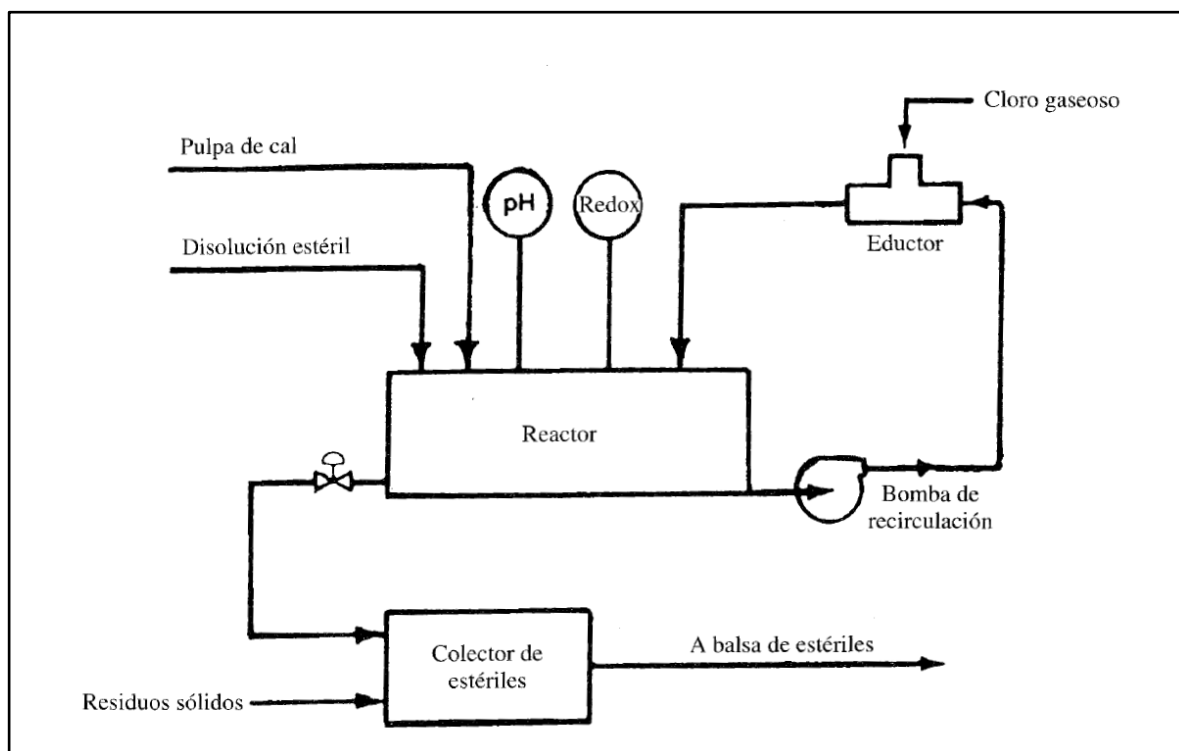
Normalmente el proceso no se lleva hasta la fase de punto de inflexión debido al aumento de demanda de cloro y al excesivo periodo de reacción que se necesita para el elevado pH utilizado en el proceso. La oxidación del cianuro a cianato requiere aproximadamente 2,75 partes de cloro por una parte de cianuro, pero en la

práctica el consumo de cloro es mucho mayor. Un compuesto que contribuye a aumentar la demanda global de cloro es el tiocianato (SCN⁻), que se encuentra en cantidades variables en la mayor parte de las aguas residuales de mina. El tiocianato se oxida de preferencia a cianuro y en teoría necesita 4,9 partes de cloro por cada parte de tiocianato con arreglo a la siguiente reacción:



El cianuro está presente en las aguas residuales de la mina y de los embalses de estériles, en varias formas, tales como cianuro libre (HCN/CN⁻) y complejos cianurados de diversos metales.

Estos complejos cianurados están presentes en dos formas que son los cianuros complejos de hierro y cobalto, sumamente estables y los complejos metálicos de cadmio, níquel, cinc y cobre, disociables en ácido débil. En condiciones normales de presión y temperatura, la cloración alcalina elimina todas las formas de cianuro, excepto los cianuros complejos de hierro y cobalto que son sumamente estables. La concentración de cianuros complejos de hierro puede reducirse por cloración alcalina mediante el empleo de temperaturas elevadas o la aplicación de luz ultravioleta, procedimientos que son relativamente poco prácticos y aumentan de modo apreciable el coste del proceso. Por consiguiente, las aplicaciones de la cloración alcalina se limitan a aquellas aguas residuales que contienen proporciones insignificantes de cianuros complejos de hierro. Como el proceso se conduce con valores elevados del pH, se produce también la precipitación de metales en forma de hidróxidos.



Fuente: Smith y Mudder, 1991

Figura 3.5 Diagrama de flujo del proceso de cloración alcalina – Mina Mosquito Creek

3.2.6.2 Toxicidad de los efluentes de cloración alcalina

Las principales sustancias a las que debe prestarse atención en estos efluentes, junto con el cianuro y los metales, son el cloro residual y las cloraminas que se forman por reacción del oxidante con el amoníaco en disolución. Estos compuestos son muy tóxicos para la vida acuática y generalmente deben eliminarse mediante descloración con sulfito antes de la descarga del efluente depurado. En muchos casos, se han establecido directrices muy estrictas para el cloro residual en los efluentes. Sin embargo, los ensayos a largo plazo realizados en la Instalación de Ensayos Toxicológico de Homestake, en Lead (South Dakota, Estados Unidos), indicaban que podían producirse efluentes ambientalmente aceptables después de una descloración, utilizando sulfito sódico (Mudder, resultados no publicados).

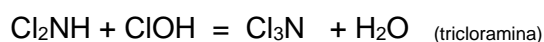
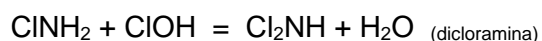
3.2.6.3 Formación de cloraminas

Las cloraminas como desinfectante fueron identificadas en las primeras décadas del 1.900 al comprobarse que la desinfección con cloro tenía lugar en dos fases. En la fase inicial, el cloro al oxidar una serie de sustancias presentes en el agua, desaparece rápidamente y en una segunda fase, cuando en el agua hay presente amoníaco, la acción bactericida continua, a pesar de que el cloro libre hubiera desaparecido, debido precisamente a la acción de las cloraminas formadas.

La combinación del amoníaco con el cloro en el proceso de tratamiento del agua conocida también como cloración con cloro combinado o cloraminación, tiene como primer objetivo aportar un desinfectante residual al agua, más persistente que el cloro libre, a la vez que evita ciertos sabores de algunos compuestos clorados.

Cuando el agua objeto de la cloración contiene amoníaco u otros compuestos nitrogenados, se forman compuestos de adición llamados cloraminas. A continuación vamos a tratar de estos compuestos, ya que en muchos casos se incorpora en la práctica de la desinfección final amoníaco, para provocar expresamente la formación de cloraminas.

Las reacciones de formación de las cloraminas son:



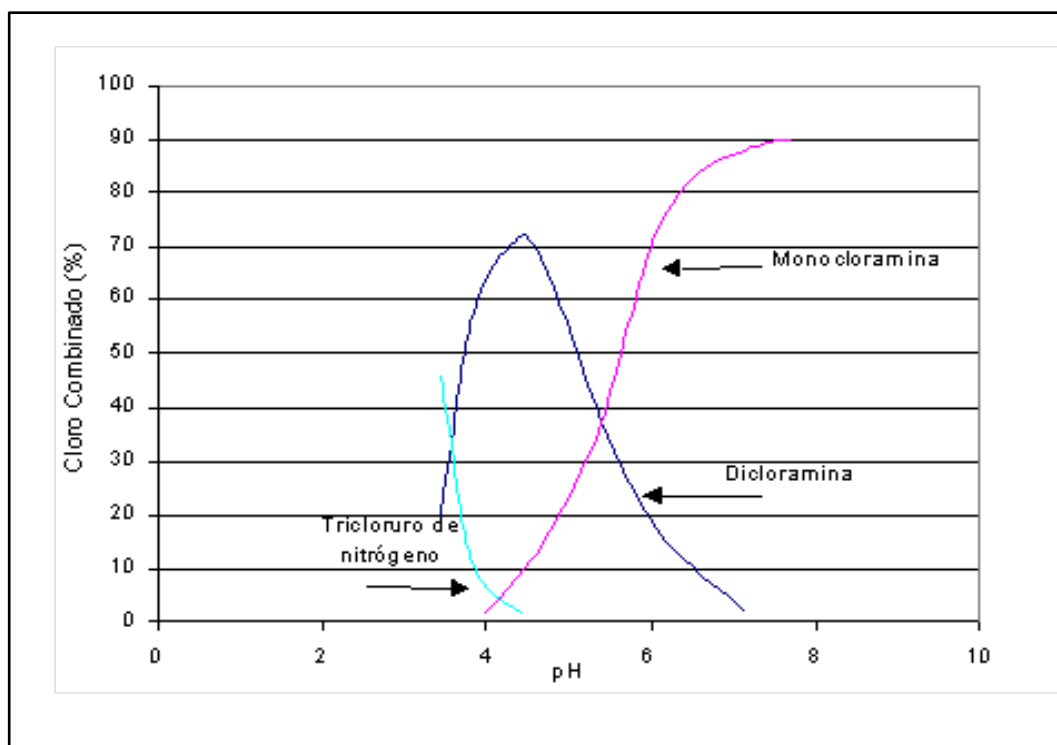
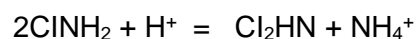
La formación de una u otra cloramina, así como la velocidad de reacción, se ve regida por el pH del agua, la temperatura y la proporción de cloro y amoníaco.

Tabla 3.3 Compuestos de cloraminas formados el ratio de formación de cloramina es: amonio/cloro = 3/1

pH de la solución	Tiempo de reacción (s)	Compuestos de cloramina formados
2	421	Tricloramina
4	147	Dicloramina
7	0.2	Monocloraminas
8.3	0.07	Monocloraminas
12	33.2	Monocloraminas

Fuente: White
1992

La distribución de la monocloramina y dicloramina se ajusta a la siguiente ecuación de equilibrio:



Fuente: Smith y Mudder, 1991

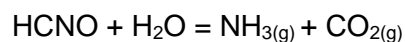
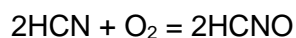
Figura 3.6 Especies de cloraminas en función del pH

3.2.6.4 Generación de amoniaco en la lixiviación en pilas

En el proceso de Lixiviación del mineral en los Pads, se genera el amonio que es transportado hacia las etapas subsiguientes llegando hasta la etapa de tratamiento de agua (barren) que interviene directamente en la formación de cloraminas por reacción del cloro empleado para la detoxificación del cianuro

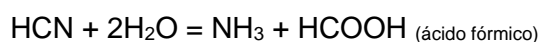
Los siguientes procesos por los cuales se pueden formar amonio son los siguientes:

La oxidación del HCN o del CN⁻ está generalmente restringida a las partes altas oxidadas del entorno de la pila, La oxidación del HCN produce cianato de hidrógeno (HCNO) como puede verse en la siguiente ecuación (Owenback, 1978):

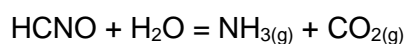


La oxidación directa del CN⁻ requiere un catalizador mineralógico, bacteriológico o fotoquímico (luz solar) y produce iones cianato (CNO⁻):

Cuando disminuye bruscamente el pH del sistema, el HCN puede hidrolizarse, por un camino diferente, para generar formiato, bien como ácido fórmico o bien como formiato amónico, mediante las reacciones:



En ciertos casos bajo condiciones aerobias en las partes superiores oxidadas de la pila, el proceso biológico puede consumir cianuro de hidrógeno y generar cianato de hidrógeno como se ve en la ecuación 3.18 (Towill y otros, 1978). A su vez el cianato de hidrógeno se hidroliza en amoníaco y bióxido de carbono:



Como se indica en la ecuación anterior, el proceso necesita una encima, pero por lo demás es similar a la reacción de oxidación que se mostro anteriormente.

3.2.7 Procesos de oxidación avanzados

Los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), muy poco aplicados y peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina.

Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Los POAs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•).

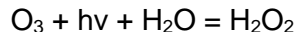
Tabla 3.4 Características de los agentes oxidantes (POAs)

Oxidante	E° (V) capacidad oxidativa	S _{agua} (mg/L) capacidad cinética (*)	Precio Oxidante US\$/t	Inversión de Generador US\$
O ₂ (ar compr)	1.23	10	1	10'000 +
O ₂	1.23	10	100	0
H ₂ O ₂	1.76	1'000'000+	800	0
OH·	2.8	10'000 +	880-2800	0 - 100'000 +
O ₃	2.07	10	2000	100'000 +
O° (Singlet)	2.9	1'000'000+	800	0

Fuente: L. Teixeira, C. Márquez 2011

3.2.7.1 Sistema (O₃/UV)

El sistema O₃/UV se basa en el hecho de que el O₃ absorber luz ultravioleta, sufriendo fotólisis y la conversión de H₂O₂:



A partir de entonces, el sistema tiene tres componentes (H₂O₂, O₃, UV) que pueden producir radicales OH por las diferentes reacciones de iniciación, o tres tipos posibles de oxidación / fotólisis directa de contaminantes (tales como la oxidación directa y H₂O₂ u O₃ fotólisis directa) (Dezotti, 2008).

En este sistema, la presencia de H₂O₂ también puede ocurrir su fotólisis directa.



Esta tecnología se aplicó por primera vez en los años 70 para el tratamiento de aguas residuales que contienen cianuros (Rajeshwar e Ibáñez, 1997). Hoy en día, como el sistema de H₂O₂/UV, este sistema tiene una amplia aplicación para la

degradación de compuestos orgánicos. Sin embargo, la baja solubilidad del ozono en el agua y su baja selectividad a limitan la aplicación de este método (Dezotti, 1998).

La combinación del sistema con peróxido de hidrógeno aumenta la fracción de ozono disponible y en consecuencia la tasa de generación de radicales hidroxilo. Las aplicaciones comerciales de esta técnica han ido en aumento, compitiendo con el sistema H₂O₂/UV (Rajeshwar e Ibáñez, 1997).

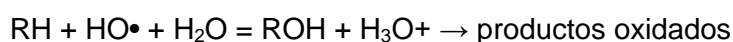
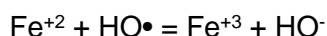
3.2.7.2 Fenton

El proceso Fenton se encuentra incluido dentro de los procesos avanzados de oxidación conocidos como fotocatalisis homogénea.

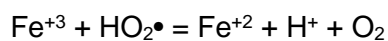
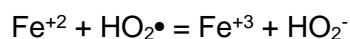
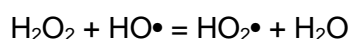
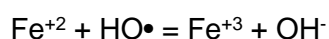
Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba HO• por la siguiente reacción.



Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica:



Los mecanismos de generación catalítica de radicales hidroxilo, probados y aceptados desde 1971, se describe a continuación, son los siguientes (FLAHERTY y Huang, 1991)



El reactivo de Fenton no siempre conduce a la mineralización total de los contaminantes. Las sustancias orgánicas se transforman en productos intermedios que se resisten a las reacciones de oxidación que pueden estar asociados con la formación de complejos de estos compuestos intermedios con iones Fe^{+3} y a las muchas combinaciones que pueden ocurrir con los radicales hidroxilo (Dezotti , 2008) .

El proceso fenton ha sido aplicado en la remoción del cianuro de efluentes industriales (J. Kochany and E. Lipczynska 2005), los resultados de esta aplicación se presentan en el siguiente cuadro.

Tabla 3.5 Resultados de aplicación Fenton en efluentes industriales

Contaminante	Agua tratada (mg l-1)/ (% remoción)					
	H ₂ O ₂ = 100			H ₂ O ₂ = 150		
	Fe= 60	Fe=80	Fe=100	Fe= 60	Fe=80	Fe=100
Cianuro	6.4	2.8	2.6	2.8	2.5	2.1
	(96.6)	(98.5)	(98.6)	(98.5)	(98.6)	(98.8)
Tiocianato	92.0	82.0	80.6	88.5	82.0	79.8
	(77.0)	(79.5)	(79.8)	(77.8)	(79.5)	(80.0)

Fuente: J. Kochany1 and E. Lipczynska 2005

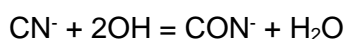
3.2.7.3 Sistema (H₂O₂/UV)

La combinación de peróxido de hidrógeno con irradiación ultravioleta es uno de los POAs que se ha utilizado con éxito en la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes industriales. El proceso combinado entre H₂O₂/UV es mucho más eficiente que el uso de cada uno por separado, debido a una mayor producción de radical hidroxilo (Tambosi, 2009). La absorción de fotones UV por el peróxido de hidrógeno no se disocia en radicales hidroxilo que reaccionan rápidamente y de manera no selectiva con la mayoría de los compuestos orgánicos (LEGRINI, 1993).

La irradiación de soluciones de H₂O₂ con luz ultravioleta en frecuencias del rango de 254 nm causa la rotura de la molécula formando radicales libres OH•:



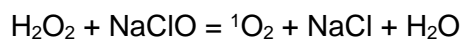
Estos radicales tienen una vida corta, son muy reactivos y poseen un elevado potencial de oxidación (E₀ = 2,8V). Disponen, además, de una elevada movilidad en medio acuoso (similar a la de los iones H⁺ y OH⁻), reaccionando con los cianuros de acuerdo a la ecuación:



Uno de sus mayores inconvenientes radica en el hecho de que al necesitar el uso de fotoactivadores, se reduce su empleo a soluciones claras, puesto que la presencia de partículas en suspensión provocaría la absorción de la radiación y, por tanto, la reducción de la intensidad. Además, dado que la absorción de la radiación U.V. (de intensidad solar) en agua pura ocurre a menos de 1 m de profundidad, el espesor de la solución irradiada ha de ser muy pequeña (unos pocos cm.). Por otra parte, la precipitación de los sólidos que tiene lugar durante el proceso reducirá de manera considerable la efectividad del proceso.

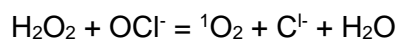
3.2.7.4 Sistema (H₂O₂/NaClO)

El resultado de la reacción entre el hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno ha sido estudiado en los años 70 por Debye y Douzou concluyendo en la siguiente manera:



Cuando se ponen en contacto el hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno, se da paso una reacción efervescente con gran desprendimiento de oxígeno gaseoso. La temperatura aumenta la descomposición del peróxido de hidrógeno, como la inestabilidad de esta sustancia aumenta con el aumento de la temperatura, y también mediante el aumento de la alcalinidad (MASCIO, 1994).

Wanderson et al. (2008) estudiaron la generación de oxígeno singlete por la siguiente reacción:



3.2.7.4.1 Oxígeno Singlet

El oxígeno molecular Singlet se descubrió en el año 1924, no obstante, el interés en esta especie comenzó después de 1963 cuando Khan y Kasha concluyeron que la quimioluminiscencia roja observada de la reacción de hipoclorito-oxígeno correspondía a la generación de oxígeno molecular singlet.

El oxígeno molecular Singlet $^1\text{O}_2$ es el estado excitado de menor energía del oxígeno molecular, es una especie electrofílica sumamente reactiva. Los electrones desapareados del oxígeno molecular presentan la posibilidad de distribuirse dando lugar a cuatro configuraciones electrónicas: un triplete ($^3\Sigma_g^-$) estado de máxima multiplicidad y menor energía que corresponde al estado basal, dos estados singlete ($^1\Sigma_x$ y $^1\Sigma_y$) que poseen la misma energía y que en conjunto se denominan $^1\Delta_g$, y por último un estado singlet $^1\Sigma_g^+$ que es el de mayor energía.

Los estados Σ basal y excitado, tienen momento angular cero y presentan simetría cilíndrica respecto al eje molecular. Al presentar distribuciones electrónicas análogas, en la aproximación de orden cero la reactividad del oxígeno en estos dos estados será de carácter dirradicálico y muy similar, en procesos independientes de la naturaleza del espín y sin considerar el exceso de energía de la especie excitada. Cuando el oxígeno se encuentra en el primer estado Singlet sus electrones se encuentran apareados, como se muestra en el gráfico 3.7 por esta razón la reactividad del oxígeno molecular Singlet será muy diferente a la del oxígeno en estado basal.

State	Orbital Assignment
$^1\Sigma_g^+$	$\uparrow_{\pi} \quad \downarrow_{\pi}$
$^1\Delta_g$	$\uparrow\downarrow_{\pi} \quad \circ_{\pi}$
$^3\Sigma_g^-$	$\uparrow_{\pi} \quad \uparrow_{\pi}$

Fuente: Khan y Kasha 1964

Figura 3.7 Representación del último nivel ocupado de los estados singletes y triplete del oxígeno molecular

3.2.7.4.2 Generación de oxígeno Singlet

La generación de oxígeno Singlet se puede dar por diferentes métodos los cuales son: por fotosensibilización, por fuentes químicas y fuentes físicas (Foote, 1976) y enzimática (Krinsky, 1977).

El grafico 3.8 presenta los diferentes métodos por el cual se genera el oxígeno Singlet.

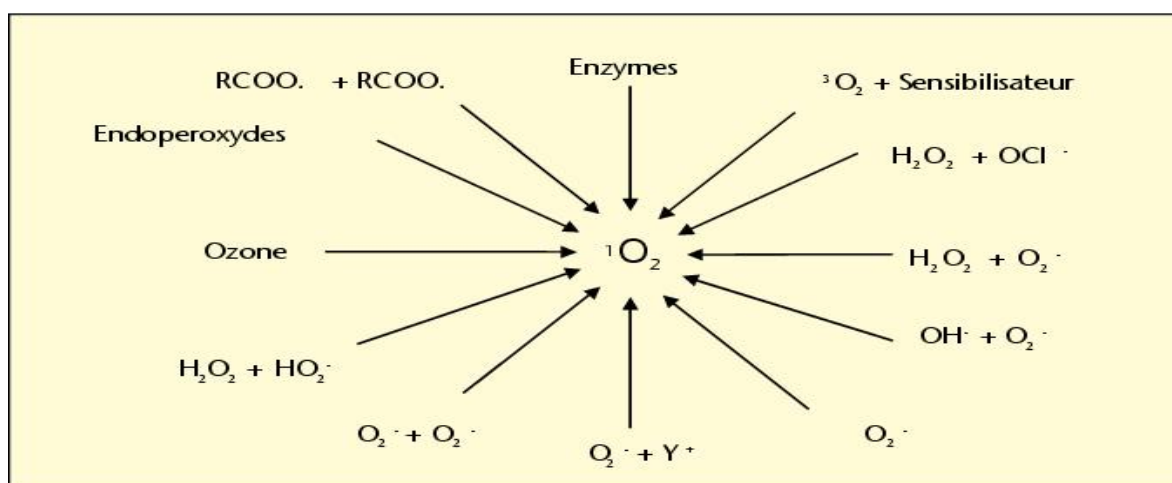


Figura 3.8 Métodos para la generación de oxígeno Singlet

CAPITULO IV

TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1 Objetivo

- Evaluar en laboratorio los procesos de cloración alcalina, oxidación con peróxido y oxidación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$ para degradar cianuro en soluciones a fin de comprobar la factibilidad de cada proceso.

- Evaluar en la operación industrial el proceso de oxidación con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cl}$, a fin de degradar el cianuro cumpliendo los L.M.P.s exigidos por el MINEM.

- Reducir la presencia del cloro libre y las cloraminas al disminuir el consumo de gas cloro como agente oxidante del cianuro en solución.

4.2 Plan de investigación

Para el presente estudio se han realizado pruebas de degradación de cianuro en laboratorio, las cuales se han dividido en 2 grupos:

- Grupo #1: Tratamiento de soluciones con contenido único de cianuro libre.
- Grupo #2: Tratamiento de soluciones cianuradas de la operación industrial.

Para el Grupo #1 se han realizado la degradación de cianuro por medio de los siguientes métodos:

- Cloración alcalina.
- Oxidación con H_2O_2 .
- Oxidación con $H_2O_2/NaClO$.

Las pruebas de degradación usando el método de cloración alcalina se realizaron haciendo uso de hipoclorito de sodio al 7.5%, diferenciándose de la operación industrial en estudio en la cual se realiza la cloración por medio de gas cloro. Lo expuesto anterior se justifica en lo complicado y peligroso de manipular de manipular gas cloro.

Los resultados de las primeras pruebas definieron el proceder en las siguientes pruebas con soluciones cianuradas de la operación.

Para el caso de soluciones cianuradas de planta, la prueba de degradación ha sido únicamente de oxidación con $H_2O_2/NaClO$.

4.3 Procedimiento experimental en laboratorio

Las pruebas fueron realizadas en un recipiente de capacidad de 1 litro para cada prueba, se colocó un agitador para asegurar la homogenización completa del reactivo añadido a una velocidad de 150 rpm, controlándose durante toda la prueba el pH.

Los reguladores de pH utilizados fueron: Cal viva, hidróxido de sodio y ácido sulfúrico.

El peróxido de hidrógeno utilizado fue el mismo que el adquirido del proveedor que suministra a planta, con una concentración de 50 % en peso. El hipoclorito de sodio usado en las pruebas presenta una concentración de 7.5 % en peso.

El tiempo de duración de cada prueba del grupo #1 fue de 1 hora, y para el caso de las pruebas del grupo #2 ha sido de 1.5 horas.

Para el análisis de cloro libre se determinaron por el método DPD por medio del Pocket Colorimeter II – HACH.

Para determinar el cianuro libre en el caso de las pruebas del grupo #1 se realizó por medio del del método APHA-AWWA-WEF 4500-CN-F:1998; 20th Ed. Cyanide Selective Electrode Method , adicionalmente se determinó el cianuro por la titulación con AgNO_3 y KI como indicador.

Para la determinación del cianuro libre, cianuro WAD y cianuro total se realizó por el método estándar APHA-AWWA-WEF 4500-CN- C-F: Total Cyanide after distillation.

4.4 Tratamiento de soluciones con cianuro libre

Las primeras pruebas tienen como finalidad determinar el performance de cada uno de los métodos de oxidación citados en el plan de investigación.

4.4.1 Oxidación con peróxido de hidrógeno

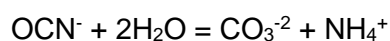
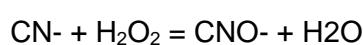
Estas pruebas preliminares tienen como finalidad de evaluar el proceso de oxidación peróxido de hidrogeno variando los parámetros de pH, razón molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ y la concentración de Cu^{+2} , además de la concentración inicial de cianuro.

Tabla 4.1 Variables en el proceso de degradación con H_2O_2

VARIABLES	RANGO
Concentración inicial de cianuro (ppm)	500 – 1000
pH Inicial	9 -11
Relación molar $[H_2O_2]:[CN^-]$	1:1 - 4:1
Concentración de Cu^{+2} (ppm)	50 – 200

En esta sección el primer grupo de pruebas tiene como fin evaluar la velocidad de degradación del cianuro frente al peróxido de hidrogeno ante la ausencia de un catalizador alguno. La bibliografía nos muestra que la velocidad de reacción puede ser incrementada por varios medios: aumentando la temperatura, incrementando la dosis de catalizador y/o usando exceso de H_2O_2 , por lo que ello será la base para el segundo grupo de pruebas.

Las reacciones que tienen lugar en estas pruebas son las siguientes:



4.4.1.1 Evaluación de la concentración inicial y pH

Prueba #1 (Evaluación de concentración inicial)

Condiciones:

- $[\text{CN}^-] = 500 \text{ ppm}$
- pH solución inicial = 11
- Razón molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$

Tabla 4.2 Resultados de la prueba de degradación #1 con H_2O_2

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.1	500	0
10	11.5	466	7
20	11.3	435	13
40	11.6	413	17
60	11.4	392	22

Prueba #2 (Evaluación de concentración inicial)

Condiciones:

- $[\text{CN}^-] : 1000 \text{ ppm}$
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$

Tabla 4.3 Resultados de la prueba de degradación #2 con H_2O_2

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.4	1000	0
10	11.2	947	5
20	11.5	876	12
40	11.1	844	16
60	11.2	787	21

Prueba #3 (Evaluación del pH)

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 9
- Razón molar [H₂O₂]:[CN⁻] = 1:1

Tabla 4.4 Resultados de la prueba de degradación #3 con H₂O₂

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	9.4	500	0
10	9.2	443	11
20	9.4	428	14
40	9.3	394	21
60	9.3	378	24

Prueba #4 (Evaluación del pH)

Condiciones:

- [CN⁻] : 1000 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [H₂O₂]:[CN⁻] = 1:1

Tabla 4.5 Resultados de la prueba de degradación #4 con H₂O₂

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	9.2	1000	0
10	9.5	875	13
20	9.1	812	19
40	9.3	764	24
60	9.1	723	28

4.4.1.2 Evaluación de la concentración inicial y la relación molar [H₂O₂]:[CN⁻]

Para la evaluación de la relación molar se realizaron pruebas con soluciones que contenían 500ppm y 1000 ppm de cianuro libre.

Prueba #5

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [H₂O₂]:[CN⁻] = 2:1

Tabla 4.6 Resultados de la prueba de degradación #5 con H₂O₂

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.1	500	0
10	11.5	456	9
20	11.3	421	16
40	11.6	387	23
60	11.4	360	28

Prueba #6

Condiciones:

- [CN⁻] : 1000 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [H₂O₂]:[CN⁻] = 2:1

Tabla 4.7 Resultados de la prueba de degradación #6 con H₂O₂

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.2	1000	0
10	11.1	898	10
20	11.4	861	14
40	11.3	777	22
60	11.1	718	28

Prueba #7

Condiciones:

- $[\text{CN}^-]$: 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 4:1$

Tabla 4.8 Resultados de la prueba de degradación #7 con H_2O_2

Tiempo (min)	pH	CN^- (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.3	500	0
10	11.4	418	16
20	11.2	374	25
40	11.1	328	34
60	11.1	293	41

Prueba #8

Condiciones:

- $[\text{CN}^-]$: 1000 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 4:1$

Tabla 4.9 Resultados de la prueba de degradación #8 con H_2O_2

Tiempo (min)	pH	CN^- (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.4	1000	0
10	11.2	823	18
20	11.1	731	27
40	11.3	647	35
60	11.1	573	43

4.4.1.3 Evaluación de la concentración de Cu^{+2} y relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]$

En base a lo descrito en el capítulo 3 la presencia de Cu^{+2} actúa como catalizador en la degradación del cianuro, es por ello que las siguientes pruebas buscan comprobar dicha acción por parte del ion cúprico.

Prueba #9

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$
- Concentración de $\text{Cu}^{+2} = 50$ ppm

Tabla 4.10 Resultados de la prueba de degradación #9 con H_2O_2

Tiempo (min)	pH	CN^- (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.3	500	0
10	11.4	265	47
20	11.2	233	53
40	11.3	201	60
60	11.2	170	66

Prueba #10

Condiciones:

- $[\text{CN}^-] : 500$ ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 2:1$
- Concentración de $\text{Cu}^{+2} = 50$ ppm

Tabla 4.11 Resultados de la prueba de degradación #10 con H₂O₂

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.1	500	0
10	11.3	222	56
20	11.3	168	66
40	11.2	125	75
60	11.2	71	86

Prueba #11

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [H₂O₂]:[CN⁻] = 1:1
- Concentración de Cu⁺² = 200 ppm

Tabla 4.12 Resultados de la prueba de degradación #11 con H₂O₂

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	500	0
10	11	104	79
20	11	32	94
40	11	21	96
60	11	11	98

Prueba #12

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [H₂O₂]:[CN⁻] = 2:1
- Concentración de Cu⁺² = 200 ppm

Tabla 4.13 Resultados de la prueba de degradación #12 con H₂O₂

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	500	0
10	11	121	76
20	11	21	96
40	11	16	97
60	11	6	99

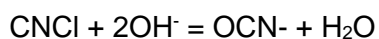
4.4.2 Oxidación por cloración alcalina

Estas pruebas preliminares tienen como finalidad de evaluar el proceso cloración alcalina (NaClO), variando los parámetros de pH, razón molar [NaClO]:[CN⁻].

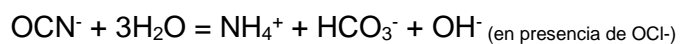
Tabla 4.14 Variables en el proceso de degradación con NaClO

VARIABLES	RANGO
Concentración inicial de cianuro (ppm)	500 – 1000
pH Inicial	9 -11
Relación molar [NaClO]:[CN ⁻]	1:1 - 2:1

Las reacciones que tienen lugar en estas pruebas son las siguientes:



Con un exceso pequeño de hipoclorito, el cianato es posteriormente hidrolizado a amonio en una reacción catalítica:



4.4.2.1 Evaluación de la concentración inicial de cianuro y pH

Para la evaluación de la relación molar se realizaron pruebas con soluciones que contenían 500ppm y 1000 ppm de cianuro libre.

Prueba #1

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [NaClO]:[CN⁻] = 1:1

Tabla 4.15 Resultados de la prueba de degradación #1 con NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	500	0
10	11	101	80
20	11	85	83
40	11	64	87
60	11	48	90

Prueba #2

Condiciones:

- [CN⁻] : 1000 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [NaClO]:[CN⁻] = 1:1

Tabla 4.16 Resultados de la prueba de degradación #2 con NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	1000	0
10	11	247	75
20	11	143	86
40	11	107	89
60	11	78	92

Prueba #3

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 9
- Razón molar [NaClO]:[CN⁻] = 1:1

Tabla 4.17 Resultados de la prueba de degradación #3 con NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	9	500	0
10	9	212	58
20	9	123	75
40	9	96	81
60	9	77	85

Prueba #4

Condiciones:

- [CN⁻] : 1000 ppm
- pH solución inicial: 9
- Razón molar [NaClO]:[CN⁻] = 1:1

Tabla 4.18 Resultados de la prueba de degradación #4 con NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	9	1000	0
10	9	311	69
20	9	206	79
40	9	168	83
60	9	106	89

4.4.2.2 Evaluación de la relación molar [NaClO]:[CN⁻]

Prueba #5

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [NaClO]:[CN⁻] = 2:1

Tabla 4.19 Resultados de la prueba de degradación #5 con NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	500	0
10	11	111	78
20	11	75	85
40	11	44	91
60	11	18	96

Prueba #6

Condiciones:

- [CN⁻] : 1000 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [NaClO]:[CN⁻] = 2:1

Tabla 4.20 Resultados de la prueba de degradación #6 con NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.1	1000	0
10	11.5	412	59
20	11.3	258	74
40	11.6	104	90
60	11.4	41	96

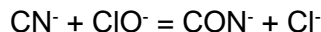
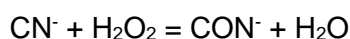
4.4.3 Oxidación con hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno

Estas pruebas preliminares tienen como finalidad de evaluar el proceso de oxidación del cianuro con H_2O_2 y NaClO , variando los parámetros de pH, razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]$, razón molar $[\text{NaClO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ y dosificación fraccionada.

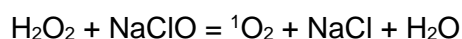
Tabla 4.21 Variables en el proceso de degradación con H_2O_2 y NaClO

VARIABLES	RANGO
Concentración inicial de cianuro (ppm)	500 - 1000
pH Inicial	9 -11
Relación molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]$	1:1 - 2:1
Relación molar $[\text{NaClO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	0.5:0.5 - 1:4
Dosificación fraccionada (%)	100/0 - 50/50

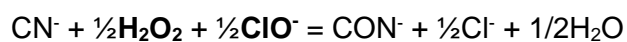
Las posibles reacciones que tienen lugar en estas pruebas son las siguientes:



Reacción de formación del oxígeno singlete.



El oxígeno singlete reacciona con el cianuro de la siguiente manera:



El tiempo de vida de oxígeno singlete o el tiempo que tarda el oxígeno singlete en pasar a oxígeno molecular es muy rápido, tanto así que muchos estudios determinan que el tiempo es $4\mu\text{s}$, debido a esto se ha considerado que la últimas pruebas evaluadas en esta sección buscan fraccionar la dosificación de los

reactantes (peróxido de hidrogeno e hipoclorito de sodio) a fin de optimizar el efecto oxidante del oxígeno singlete frente al cianuro en solución.

4.4.3.1 Evaluación de la concentración inicial de cianuro Y pH

Prueba #1

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [NaClO + H₂O₂]:[CN⁻] = 1:1
- Razón molar [NaClO]/ [H₂O₂] = 0.5/0.5

Tabla 4.21 Resultados de la prueba de degradación #1 con H₂O₂/NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	500	0
10	11	78	84
20	11	68	86
40	11	66	87
60	11	60	88

Prueba #2

Condiciones:

- [CN⁻] : 1000 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [NaClO]:[CN⁻] = 1:1
- Razón molar [NaClO]/ [H₂O₂] = 0.5/0.5

Tabla 4.22 Resultados de la prueba de degradación #2 con H₂O₂/NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	1000	0
10	11	163	84
20	11	147	85
40	11	131	87
60	11	128	87

Prueba #3

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 9
- Razón molar [NaClO + H₂O₂]:[CN⁻] = 1:1
- Razón molar [NaClO]/ [H₂O₂] = 0.5/0.5

Tabla 4.23 Resultados de la prueba de degradación #3 con H₂O₂/NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	9	500	0
10	9	62	88
20	9	43	91
40	9	25	95
60	9	14	97

Prueba #4

Condiciones:

- [CN⁻] : 1000 ppm
- pH solución inicial: 9
- Razón molar [NaClO + H₂O₂]:[CN⁻] = 1:1
- Razón molar [NaClO]/ [H₂O₂] = 0.5/0.5

Tabla 4.24 Resultados de la prueba de degradación #4 con H₂O₂/NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	9	1000	0
10	9	81	92
20	9	63	94
40	9	47	95
60	9	41	96

4.4.3.2 Evaluación de la relación molar [NaClO + H₂O₂]:[CN⁻]

Para la evaluación de la relación molar se realizaron prueba con una solución que contenían 500ppm de cianuro libre, en este caso la dosificación de hipoclorito de sodio se ha aplicado en 0.5 y 1 mol por 1 mol de cianuro, para el caso del peróxido de hidrogeno las dosificación se ha relacionado con la dosificación de hipoclorito de sodio.

Prueba #5

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [NaClO + H₂O₂]:[CN⁻] = 1.5:1
- Razón molar [NaClO]/ [H₂O₂] =0.5/1

Tabla 4.25 Resultados de la prueba de degradación #5 con H₂O₂/NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.1	500	0
10	11.5	35	93
20	11.3	31	94
40	11.6	28	94
60	11.4	22	96

Prueba #6

Condiciones:

- $[\text{CN}^-]$: 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 2.5:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5:2$

Tabla 4.26 Resultados de la prueba de degradación #6 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (min)	pH	CN^- (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	500	0
10	11	28	94
20	11	19	96
40	11	10	98
60	11	7	99

Prueba #7

Condiciones:

- $[\text{CN}^-]$: 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 4.5:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5:4$

Tabla 4.27 Resultados de la prueba de degradación #7 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (min)	pH	CN^- (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	500	0
10	11	21	96
20	11	12	98
40	11	8	98
60	11	0	100

Prueba #8

Condiciones:

- $[\text{CN}^-]$: 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 2:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/1$

Tabla 4.28 Resultados de la prueba de degradación #8 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (min)	pH	CN^- (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	500	0
10	11	25	95
20	11	21	96
40	11	18	96
60	11	12	98

Prueba #9

Condiciones:

- $[\text{CN}^-]$: 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 3:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:2$

Tabla 4.29 Resultados de la prueba de degradación #9 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (min)	pH	CN^- (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	500	0
10	11	21	96
20	11	9	98
40	11	4	99
60	11	0	100

Prueba #10

Condiciones:

- $[\text{CN}^-]$: 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 5:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 1:4$

Tabla 4.30 Resultados de la prueba de degradación #10 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (min)	pH	CN^- (ppm)	Eficiencia (%)
0	11.1	500	0
10	11.5	18	96
20	11.3	7	99
40	11.6	0	100
60	11.4	0	100

4.4.3.3 Evaluación de la dosificación fraccionada

Debido a la inestabilidad del oxígeno Singlet y su paso a convertirse a oxígeno molecular estable las siguientes pruebas tienen como finalidad la búsqueda de dosificación fraccionada de los reactivos y las proporciones de estos a fin de optimizar la oxidación con el oxígeno Singlet.

Prueba #11

Condiciones:

- $[\text{CN}^-]$: 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5:0.5$
- Dosificación fraccionada:
 - t=0 min 50% de reactivos
 - t=30 min 50% de reactivos

Tabla 4.31 Resultados de la prueba de degradación #11 con H₂O₂/NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	500	50
10	11	101	90
20	11	96	90
40	11	43	96
60	11	37	96

Prueba #12

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar [NaClO + H₂O₂]:[CN⁻] = 1:1
- Razón molar [NaClO]: [H₂O₂] = 0.5:0.5
- Dosificación fraccionada:
 - t=0 min 50% de reactivos
 - t=30 min 50% de reactivos

Tabla 4.32 Resultados de la prueba de degradación #12 con H₂O₂/NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	11	1000	0
10	11	194	81
20	11	147	85
40	11	65	94
60	11	61	94

Prueba #13

Condiciones:

- [CN⁻] : 500 ppm
- pH solución inicial: 11

- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5:0.5$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos
 - $t=30$ min 25% de reactivos

Tabla 4.33 Resultados de la prueba de degradación #13 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (min)	pH	CN^- (ppm)	Eficiencia (%)
0	9	500	0
10	9	73	93
20	9	67	93
40	9	34	97
60	9	30	97

Prueba #14

Condiciones:

- $[\text{CN}^-]$: 500 ppm
- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5:0.5$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos
 - $t=30$ min 25% de reactivos

Tabla 4.34 Resultados de la prueba de degradación #14 con H₂O₂/NaClO

Tiempo (min)	pH	CN ⁻ (ppm)	Eficiencia (%)
0	9	1000	0
10	9	92	91
20	9	84	92
40	9	59	94
60	9	52	95

4.5 Interpretación de los resultados de las pruebas preliminares de tratamiento de soluciones con contenido único de cianuro libre

4.5.1 Proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno

4.5.1.1 Efecto del pH y la concentración inicial de CN-

En base a las pruebas realizadas en las que se ha variado el pH de la solución de 11 a 9, se observó que la degradación del cianuro es mínima en ambos casos, pero a un pH 9 la degradación ha sido levemente mayor que a pH 11, tal cual se presenta en la figura 4.1.

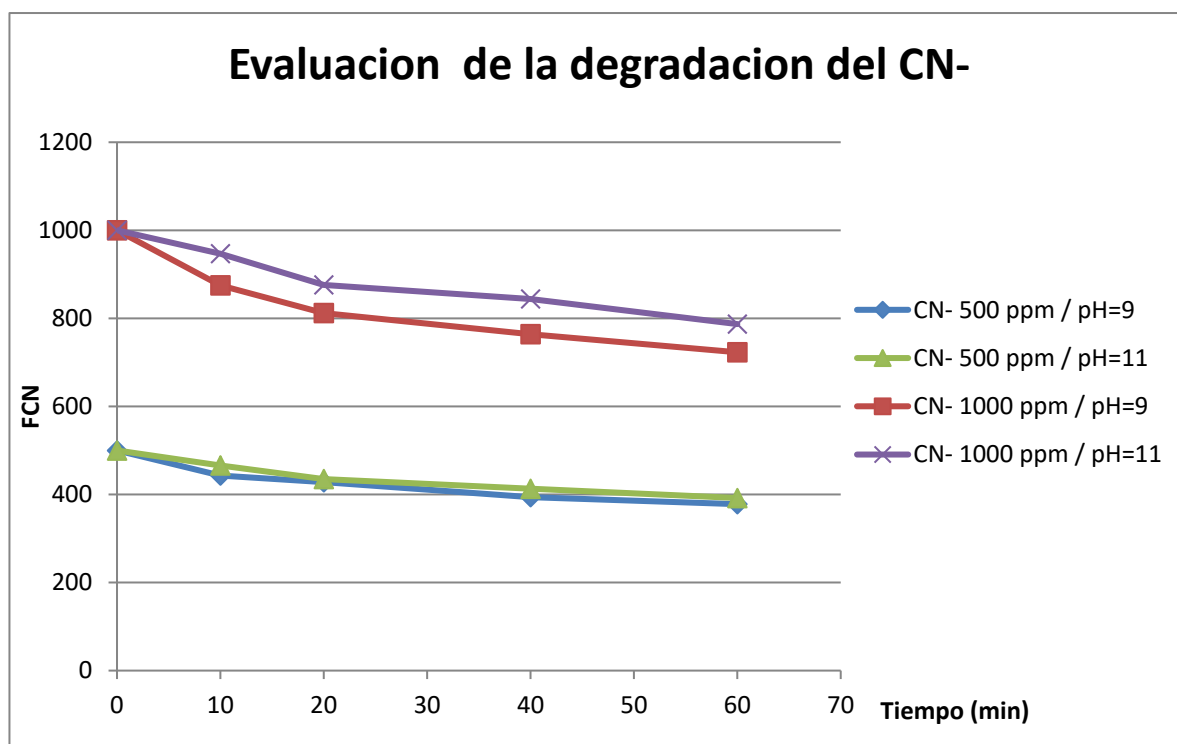


Figura 4.1 Degradación del cianuro por oxidación con H_2O_2 a condición de $[H_2O_2]:[CN^-]=1:1$.

La figura 4.2 muestra que para un tiempo de evaluación de 60 minutos, la eficiencia de degradación del cianuro a pH 11 es de 22% para una concentración inicial de cianuro de 500 ppm y de 21% para una concentración inicial de 1000 ppm, mientras

que para las pruebas realizadas a pH 9 es de 24% para una concentración inicial de 500 ppm y 28% para una solución de 1000 ppm. Estos resultados indican que a un pH de 9 la degradación es mayor y la concentración inicial de cianuro en solución influye en la eficiencia de degradación en el proceso de oxidación con peróxido pero cuando se encuentra a un pH de 9.

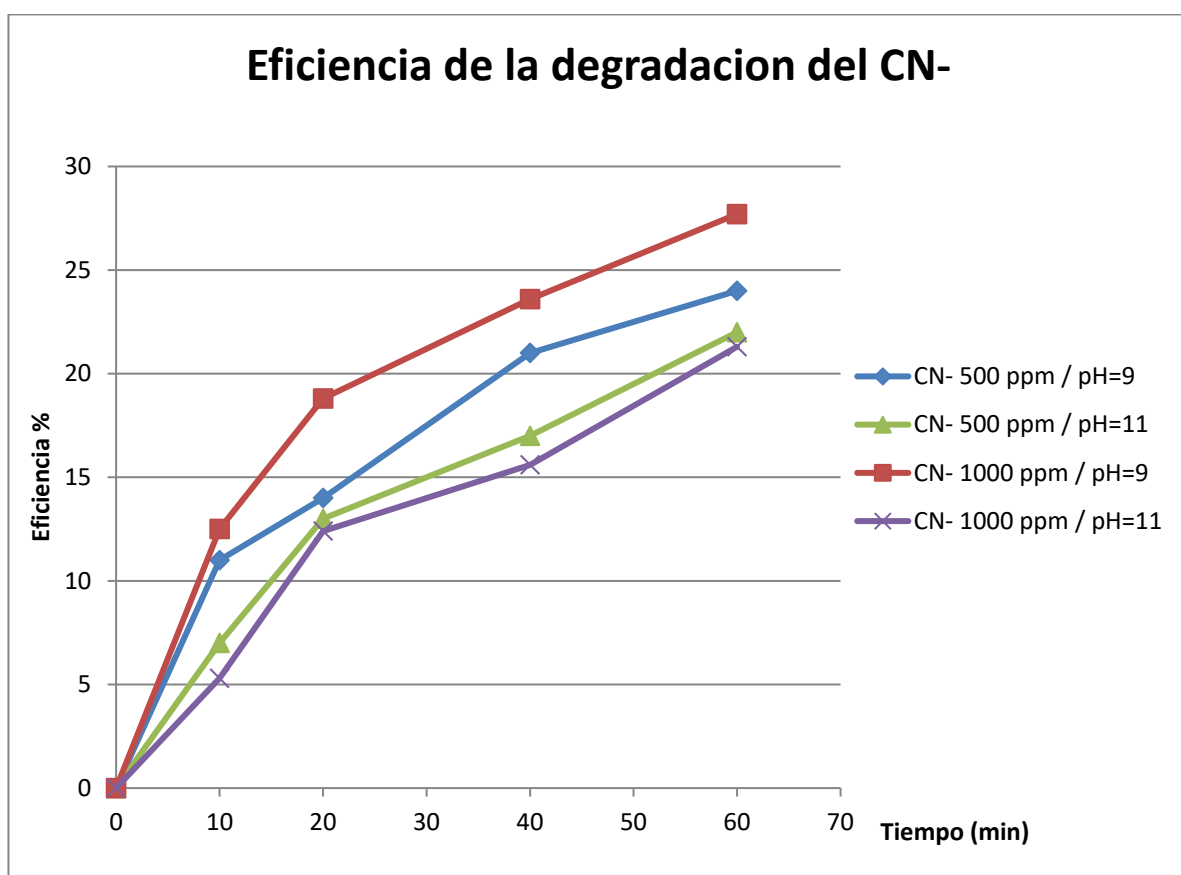


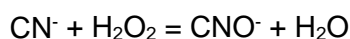
Figura 4.2 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con H_2O_2 a condición de $[H_2O_2]:[CN^-]=1:1$.

El efecto del pH se relaciona con la auto-descomposición del peróxido de hidrogeno a por lo que la presencia de agente oxidante disminuye y por tanto la degradación del cianuro decae.

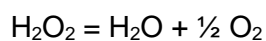
En base los estudios realizados se demostró de peróxido de hidrogeno tiende a descomponerse a pH más elevados, por lo que a un pH de 9 el peróxido es más estable que a pH 11.

En el proceso de degradación de cianuro se observa 2 reacciones en las que interviene el peróxido.

Reacción de oxidación del cianuro con peróxido de hidrogeno:



A la par de la reacción de oxidación, se lleva a cabo la auto-descomposición del H_2O_2 :



4.5.1.2 Efecto de la relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]$ y la concentración inicial de CN^-

Las pruebas realizadas en las que se han variado la relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]$ 1:1, 2:1 y 4:1 en un periodo de 60 minutos demostraron que no se ha puede degradar totalmente el cianuro. Algunos estudios demuestran que para degradar totalmente el cianuro con peróxido se requiere de relaciones molares más altas por ejemplo:

- a. $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]= 10:1$ toma un periodo de 5.8 horas con una concentración inicial de cianuro de 260 ppm.
- b. $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]= 40:1$ toma un periodo de 1.9 horas con una concentración inicial de cianuro de 260 ppm.

- c. $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]= 80:1$ toma un periodo de 1.5 horas con una concentración inicial de cianuro de 260 ppm.

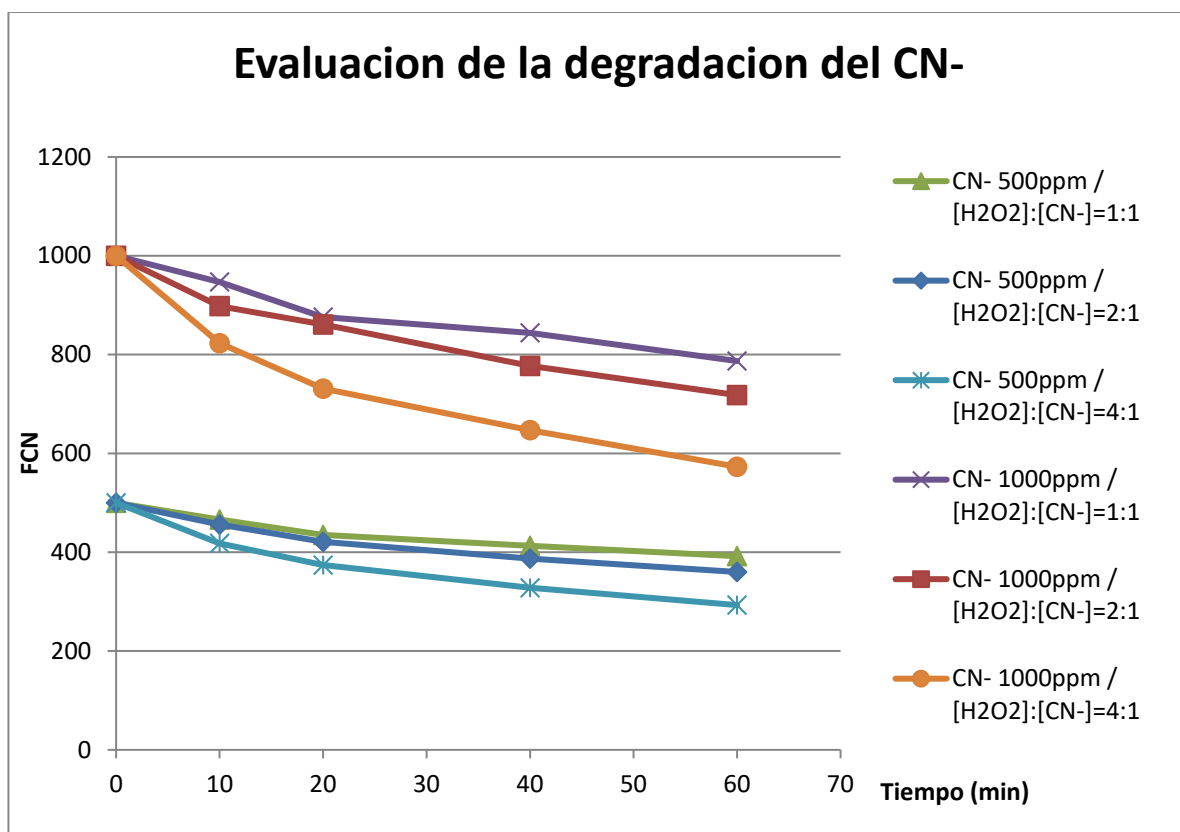


Figura 4.3 Degradación del cianuro por oxidación con H_2O_2 a condición de $\text{pH}=11$.

La figura 4.3 muestra que conforme la relación molar aumenta la degradación es mayor tal es el caso de la degradación de una solución con 500 ppm de cianuro usando como ratio molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]=4:1$ lo que dio como resultado una concentración final de cianuro de 293 ppm, mientras que para un ratio molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]=1:1$ el resultado final fue de 392 ppm de cianuro.

El efecto de la concentración inicial de cianuro es evaluado en este grupo de pruebas a parte del efecto de la relación molar, aunque la diferencia es mínima entre los resultados para tratar soluciones de 500 ppm y 1000 ppm de cianuro.

De las pruebas desarrolladas se observa que la eficiencia de degradación es levemente mayor para las soluciones que contenían 1000 ppm de concentración inicial de cianuro, tal es el caso que para pruebas con razón molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-]=4:1$, la eficiencia obtenida fue 41% para una solución cuya concentración inicial fue 500 ppm, mientras que para una concentración de 1000 ppm fue de 43% tal cual se muestra en la figura 4.4.

La mayor eficiencia de degradación para una concentración inicial 1000 ppm a comparación de 500 ppm, se justifica en la cantidad de peróxido de hidrogeno estequiométrico que se adiciona.

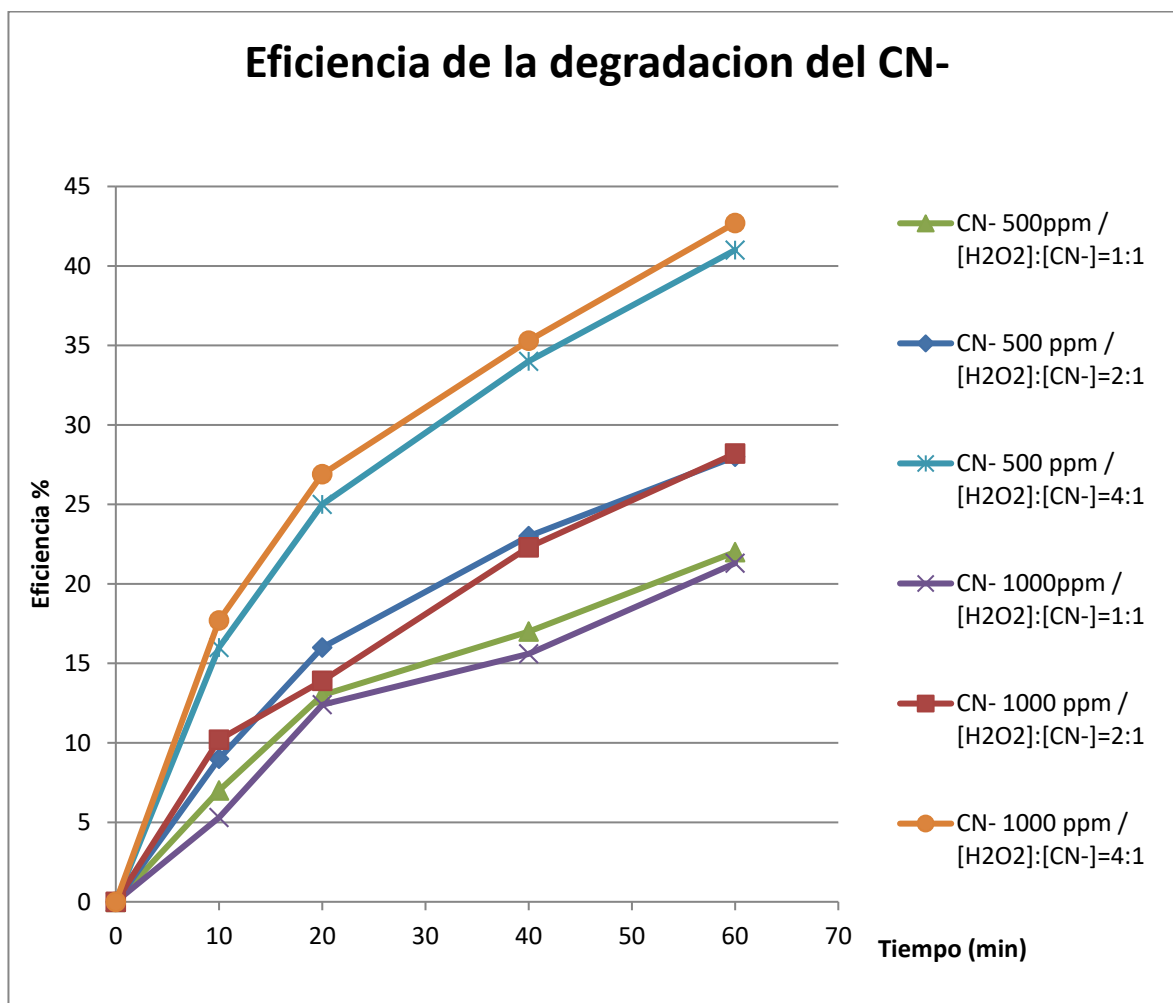


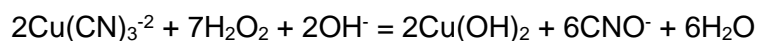
Figura 4.4 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con H_2O_2 a condición de $pH=11$.

4.5.1.3 Efecto de la concentración de Cu^{+2} y relación molar $[H_2O_2]:[CN^-]$

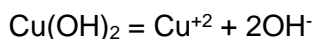
Los resultados de las pruebas asistidas con iones cobre nos muestran un aumento de la cinética de degradación, tal es el caso de solución en estudio ($[CN^-]=500$ ppm) se acondiciono con $[Cu^{+2}]=50$ ppm y $[Cu^{+2}]=200$ ppm y después de un periodo de 60 minutos se obtuvo como resultado concentraciones finales de cianuro de 170 ppm y 11 ppm. Estos resultados comparados con el obtenido en degradaciones en ausencia de Cu^{+2} ($[CN^-]_{final}=392$) muestran un aumento significativo.

El efecto catalizador del cobre (Cu^{+2}) se justifica en la afinidad de este ion al cianuro libre para formar el $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, este complejo tiende a oxidarse más rápido que el cianuro libre frente al peróxido de hidrogeno, por lo que la velocidad de degradación aumenta.

La reacción entre el complejo de cianuro de cobre con el peróxido de hidrogeno se expresa en la siguiente ecuación:



El $\text{Cu}(\text{OH})_2$ al ser inestable se disocia liberando el OH^- y Cu^{+2} , este último se acompleja con el cianuro libre, empezando un nuevo ciclo en el que reacciona con el peróxido de esta forma se elimina la mayor cantidad de cianuro de la solución.



El Cu^{+2} a la par de catalizar la degradación del cianuro en presencia de peróxido de hidrogeno, también descompone a este último, por medio de una reacción redox donde el Cu^{+2} se reduce a Cu^{+1} como Cu_2O .

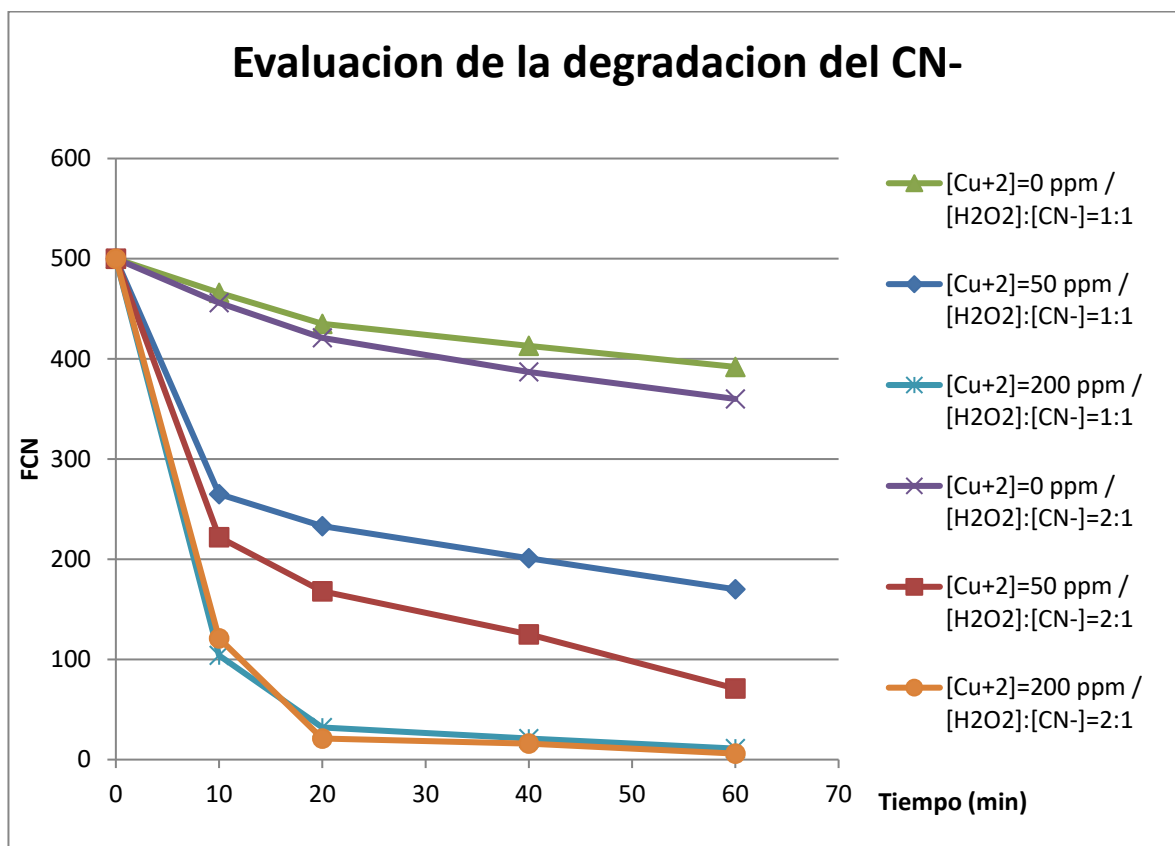


Figura 4.5 Degradación del cianuro por oxidación con H_2O_2 a condiciones de $[CN^-]_i=500$ ppm y $pH=11$.

La relación molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ sumada a la presencia de iones cobre (Cu^{+2}), aumenta la eficiencia de degradación del cianuro, esto se observa en la figura 4.6 donde las pruebas de degradación a una relación molar $[H_2O_2]:[CN^-] = 2:1$ con $[Cu^{+2}]=50$ ppm y $[Cu^{+2}]=200$ ppm, presentaron una eficiencia 86% y 99% respectivamente, valores con son superiores al resultado de la degradación de cianuro sin iones Cu^{+2} el cual solo ha obtenido una eficiencia del 28%.

Estos resultados dan la opción de trabajar con una relación molar $[H_2O_2]:[CN^-]$ de hasta 2:1 y una concentración de Cu^{+2} entre el rango de 50 ppm a 200 ppm y esto sumado a un aumento del tiempo de degradación favorecen a los costos del proceso.

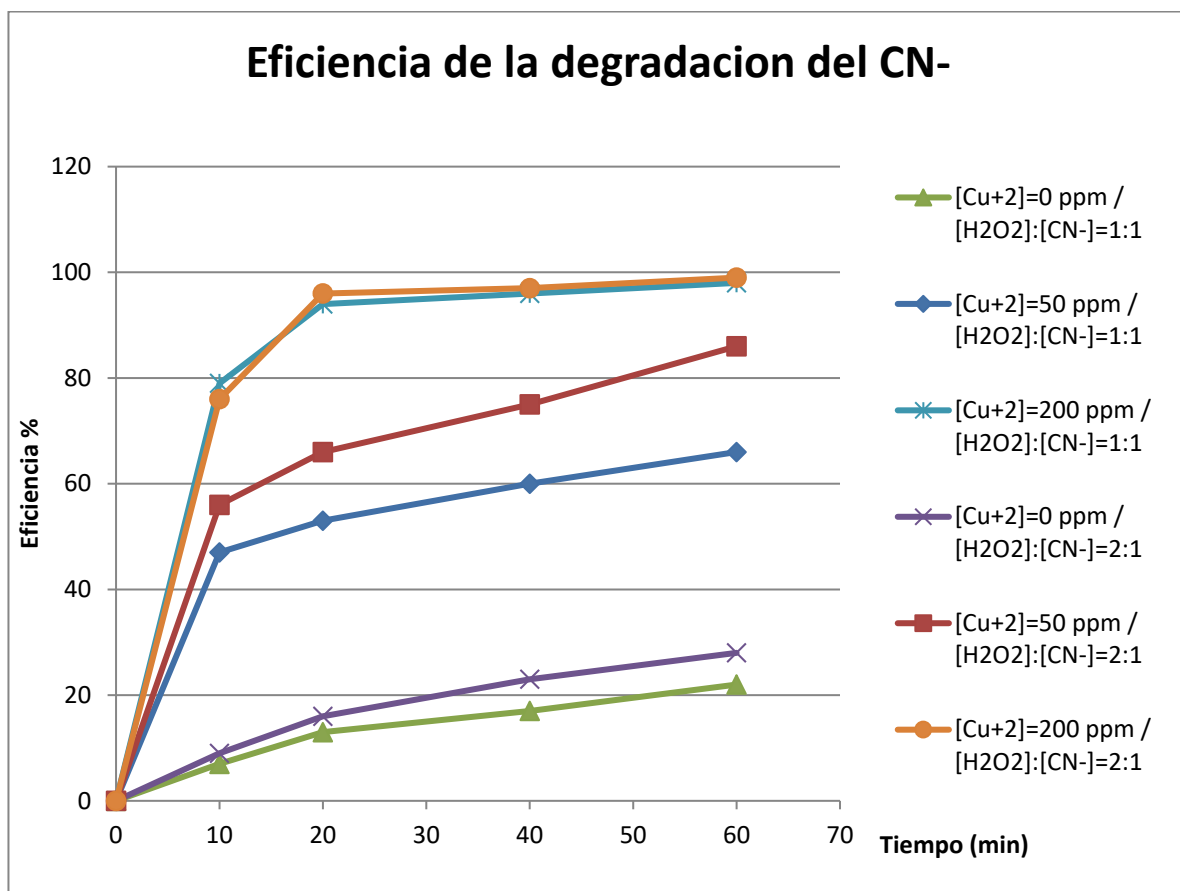


Figura 4.6 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con H_2O_2 a condiciones de $[CN^-]_i=500$ ppm y $pH=11$.

4.5.2 Proceso de cloración alcalina

4.5.2.1 Efecto del pH y la concentración inicial de CN-

Los resultados obtenidos demostraron que la velocidad de degradación es mayor a un pH 11 en comparación con las pruebas desarrolladas a un pH 9, tal cual se muestra en la Figura 4.7 para una concentración inicial de cianuro de 500 ppm evaluados a pH 9 y 11 las concentraciones finales fueron 48 ppm y 77 ppm respectivamente.

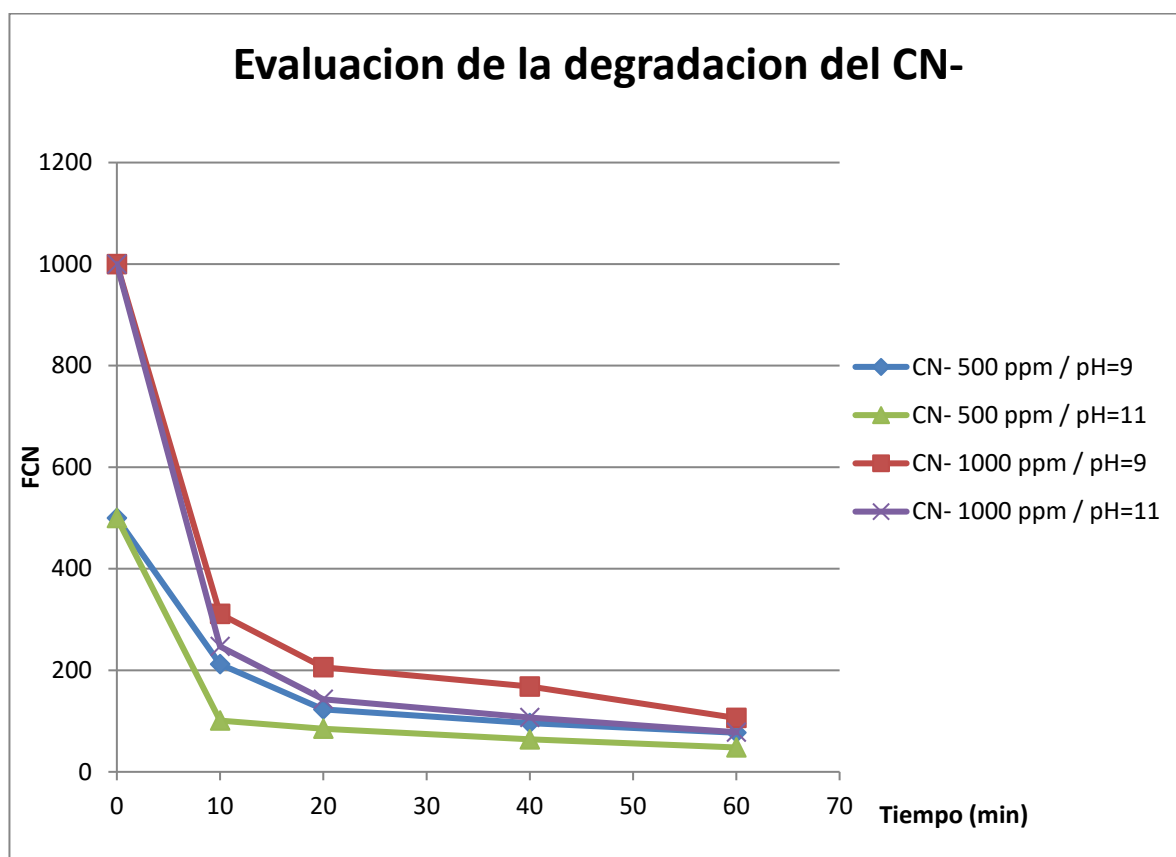
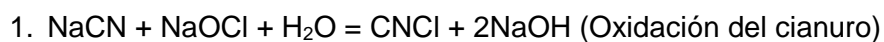


Figura 4.7 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO a condición de [NaClO]:[CN-]=1:1.

El proceso de degradación del cianuro por medio de la cloración alcalina consta de 3 etapas como se presentan en las siguientes reacciones:



2. $\text{CNCl} + 2\text{NaOH} = \text{NaCNO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (Hidrolisis del cloruro de cianógeno)
3. $2\text{NaCNO} + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (Hidrolisis del cianato)

El estudio realizado por Da Costa en 1992, plantea que el pH no influye en la primera etapa de degradación por medio de la cloración, de esta forma a un pH 9 u 11 la eficiencia de degradación no deberá ser alterada, más bien para la segunda etapa el pH debe ser superior a 11 a fin de evitar la volatilización del C1CN el cual es un gas extremadamente toxico.

Los resultados obtenidos en esta experiencia plantean algo distinto a lo expuesto anteriormente, en este caso la eficiencia es mayor a pH 11, esto se justifica en el comportamiento del ion hipoclorito (ClO^-) frente al pH

- a. A pH 11 la presencia de ion hipoclorito (ClO^-) es al 100% en solución.
- b. A pH 9 la presencia de ion hipoclorito (ClO^-) es del 90% y el 10% restante se hidroliza a acido hipocloroso (HClO).

En la figura 4.8 se observa que se obtuvo una mayor eficiencia de degradación es mayor cuando la concentración inicial de cianuro es mayor, para una concentración inicial 1000 ppm a comparación de 500 ppm, obteniéndose un eficiencia de 92% y 90% respectivamente a un pH de 11, esto se justifica en la cantidad de hipoclorito de sodio estequiométrico que se adiciona.

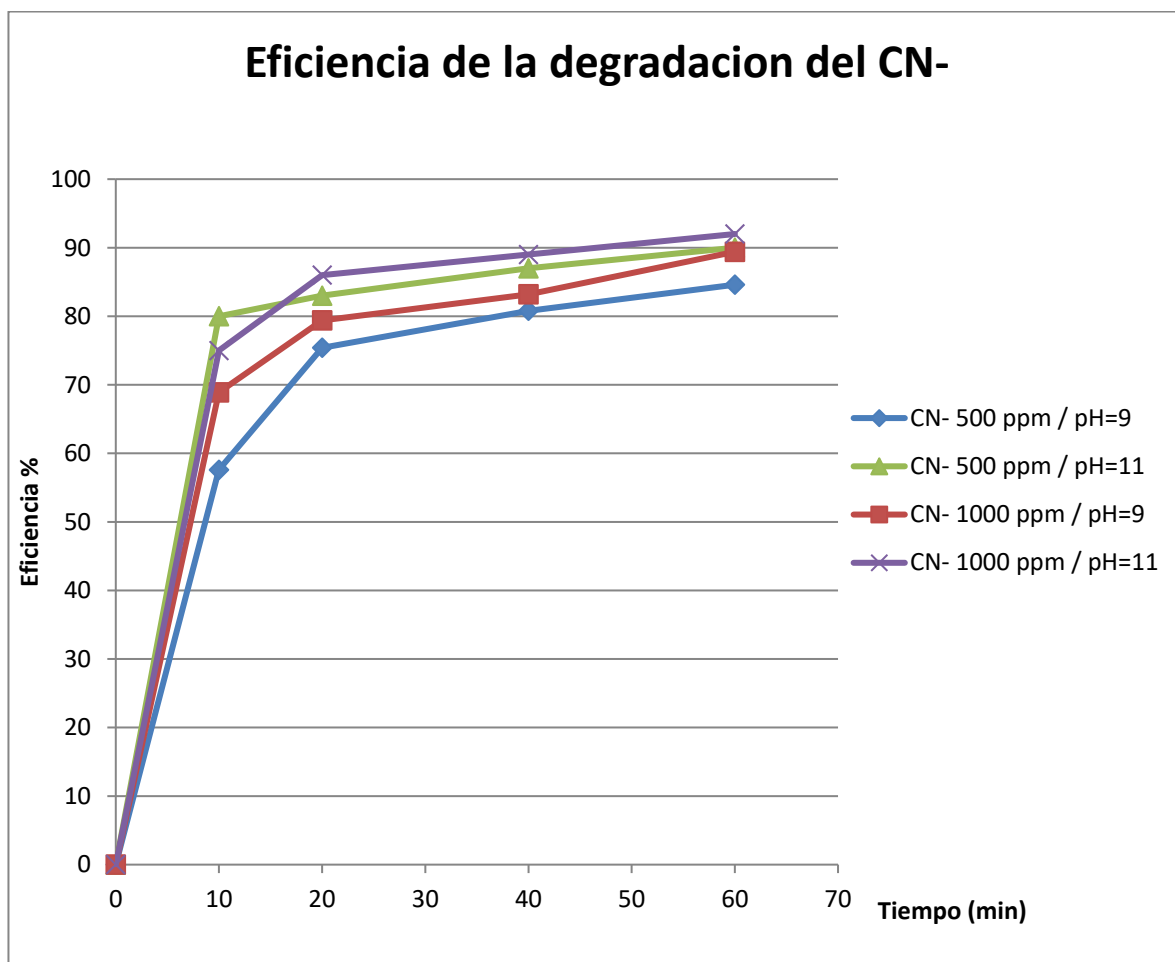


Figura 4.8 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO a condición de $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]=1:1$.

4.5.2.2 Efecto de la relación molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ y la concentración inicial de CN-

Las pruebas realizadas en las que se han variado la relación molar $[\text{NaClO}]:[\text{CN}^-]$ 1:1 y 2:1 en un periodo de 60 minutos demostraron que la degradación del cianuro ha mostrado buenos resultados mas no se ha podido destruir el cianuro en casi su totalidad.

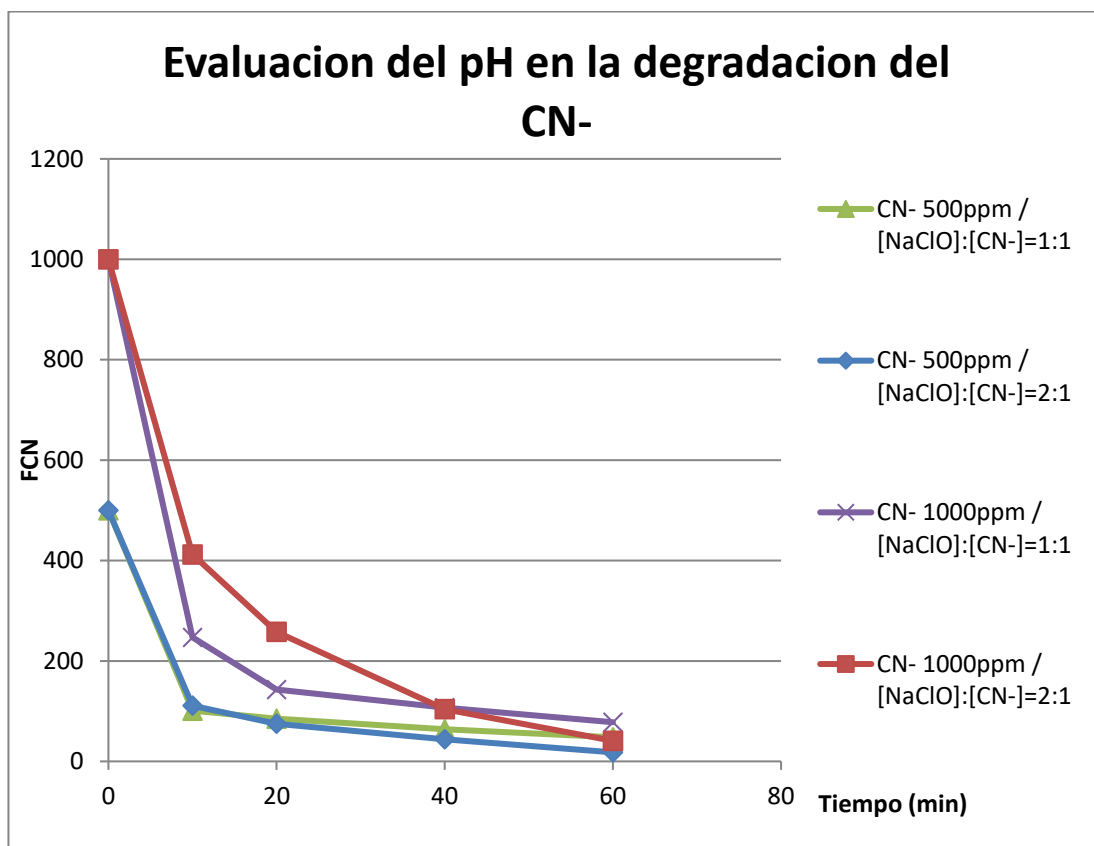


Figura 4.9 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO a condición de pH=11.

A la par de evaluar el efecto de la relación molar, se consideró el efecto de la concentración inicial de cianuro para lo cual se evaluó tratar soluciones de 500 ppm y 1000 ppm de cianuro, dando como resultado una eficiencia en la degradación del cianuro de 90% y 92% respectivamente frente a una relación molar de [NaClO]:[CN⁻] 1:1.

La mayor eficiencia de degradación para una concentración inicial 1000 ppm a comparación de 500 ppm, se justifica en la cantidad de hipoclorito de sodio estequiométrico que se adiciona, esto se justifica en la descomposición instantánea del hipoclorito.

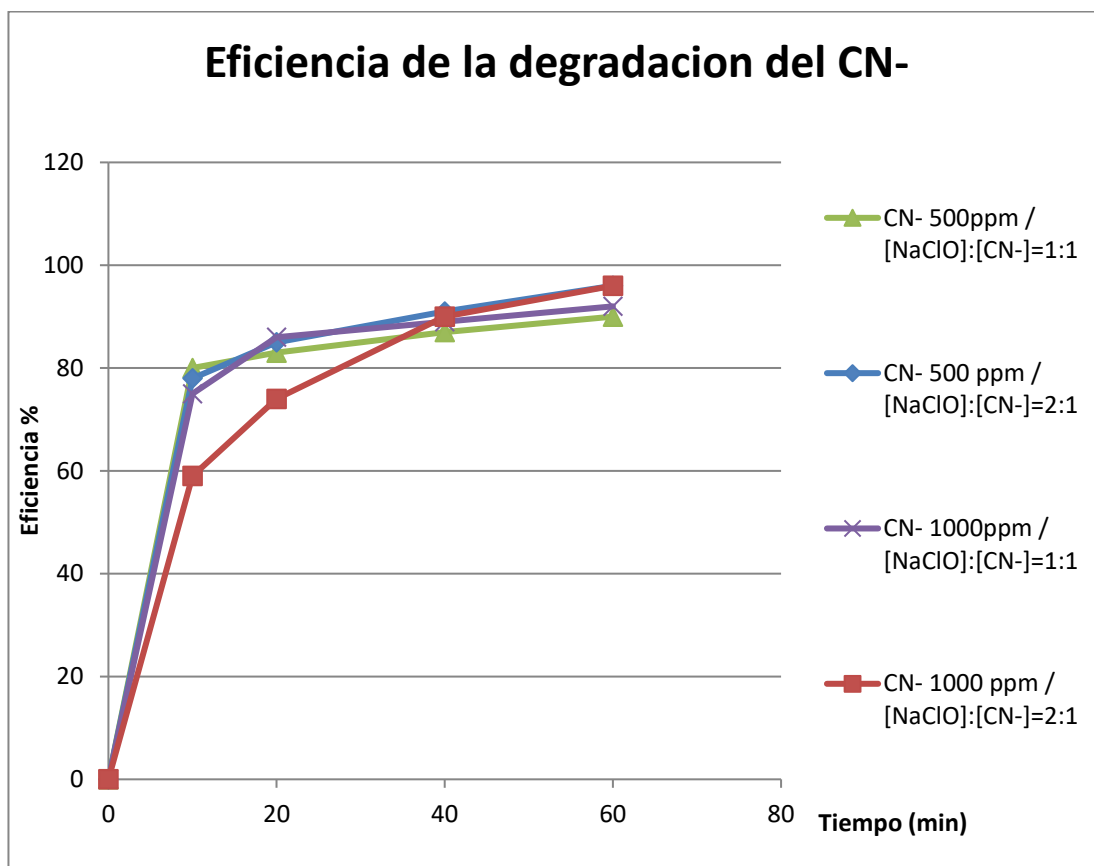


Figura 4.10 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO a condición de pH=11.

4.5.3 Proceso de oxidación con peróxido de hidrogeno e hipoclorito de sodio

4.5.3.1 Efecto del pH y la concentración inicial de CN-

En base a las pruebas realizadas en las que se ha variado el pH de la solución de 11 a 9, que la velocidad de degradación es mayor a un pH 9 en comparación con las pruebas desarrolladas a un pH 11, tal cual se muestra en la figura 4,11 para una concentración inicial de cianuro de 500 ppm evaluados a pH 9 y 11 las concentraciones finales fueron 14 ppm y 60 ppm respectivamente.

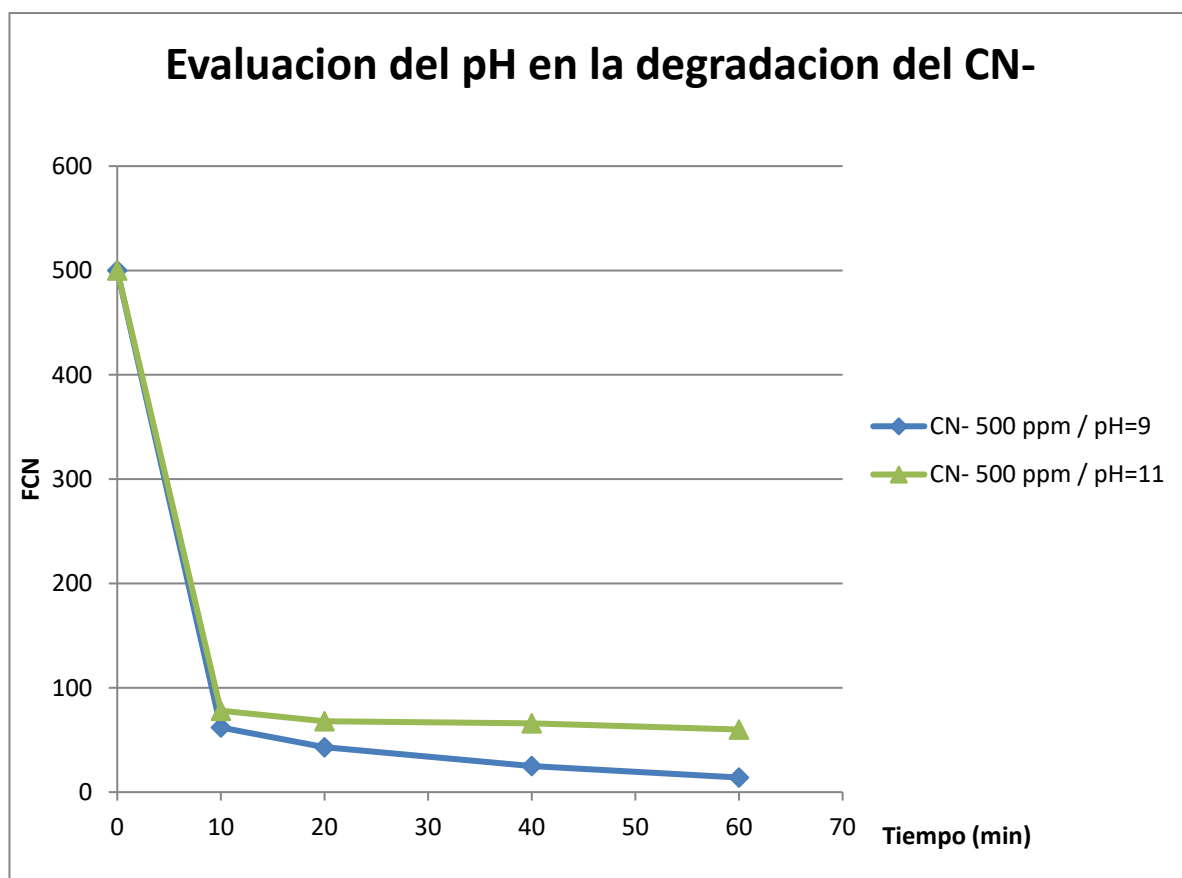
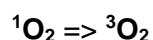
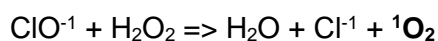


Figura 4.11 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H₂O₂ a condición de [NaClO + H₂O₂]:[CN⁻]=1:1.

Para el caso de las pruebas realizadas con una concentración inicial de cianuro de 1000 ppm evaluados a pH 9 y 11 las concentraciones finales fueron 41 ppm y 128 ppm respectivamente como se muestra en la figura 4.12.

Tanto en la degradación a pH 9 como a pH 11 muestran una rápida reducción del cianuro en solución en los 10 primeros minutos, posterior a ello la degradación es muy lenta, esto se debe a que el oxígeno Singlet producto de la reacción entre el hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno presenta un tiempo de vida corto ($2\mu\text{s} - 200\mu\text{s}$), provocando que el efecto oxidante sobre el cianuro disminuya considerablemente.



Varios estudios han determinado el efecto del medio sobre el tiempo que toma el oxígeno Singlet para convertirse en oxígeno molecular.

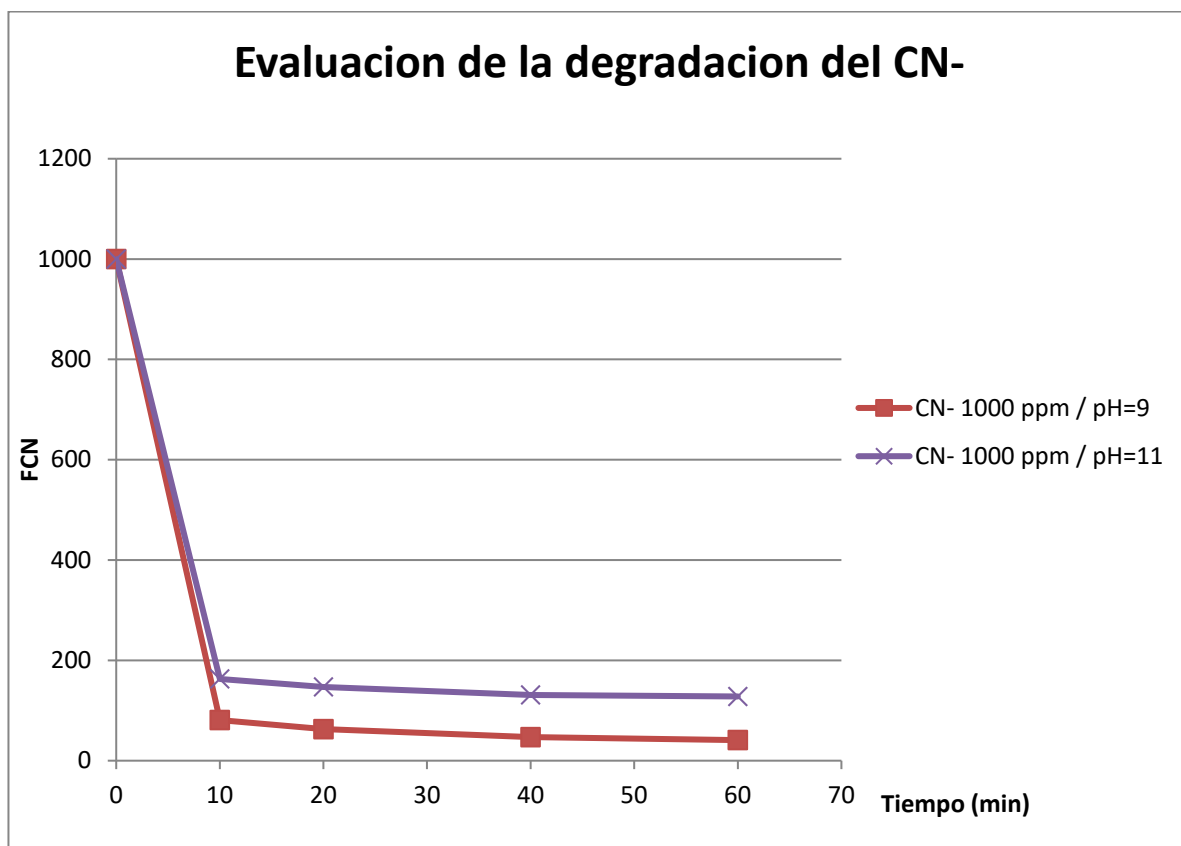
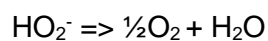
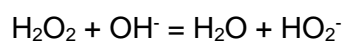


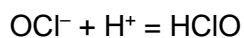
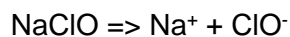
Figura 4.12 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H₂O₂ a condición de [NaClO + H₂O₂]:[CN-]=1:1.

Los resultados obtenidos en esta experiencia plantean que a un pH 9 la eficiencia de degradación es mayor que a pH 11, esto se justifica en el comportamiento de los agentes reactantes que generan el oxígeno Singlet frente al pH.

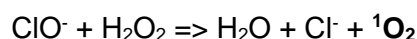
- El peróxido de hidrogeno este tiende a descomponerse a pH alcalinos.



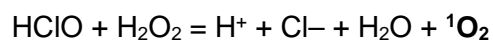
- El hipoclorito de sodio tiende a descomponerse conforme disminuye el pH.



En el presente estudio la formación del oxígeno Singlet se debe a la siguiente reacción:



Conforme el pH alcalino pasa a pH ácido la presencia del hipoclorito de sodio disminuye mientras aumenta la presencia del ácido hipocloroso en solución. El ácido hipocloroso también tiende a reaccionar con el peróxido formando el oxígeno Singlet.



Como muestra la figura 4.13 la eficiencia de degradación del cianuro depende de la concentración inicial del cianuro en los primeros 20 minutos, esto encuentra respuesta en las cantidades estequiométricas que se requiere de peróxido e hipoclorito respecto a la cantidad de cianuro que se va oxidar.

La eficiencia de degradación del cianuro tanto para las pruebas con una concentración inicial de 500 ppm y 1000 ppm resultó en 96% y 97 % respectivamente, esto se debe a que el oxígeno Singlet tiende a estabilizarse a oxígeno molecular por lo que pasado los 20 minutos de prueba el oxígeno Singlet en solución es mínimo.

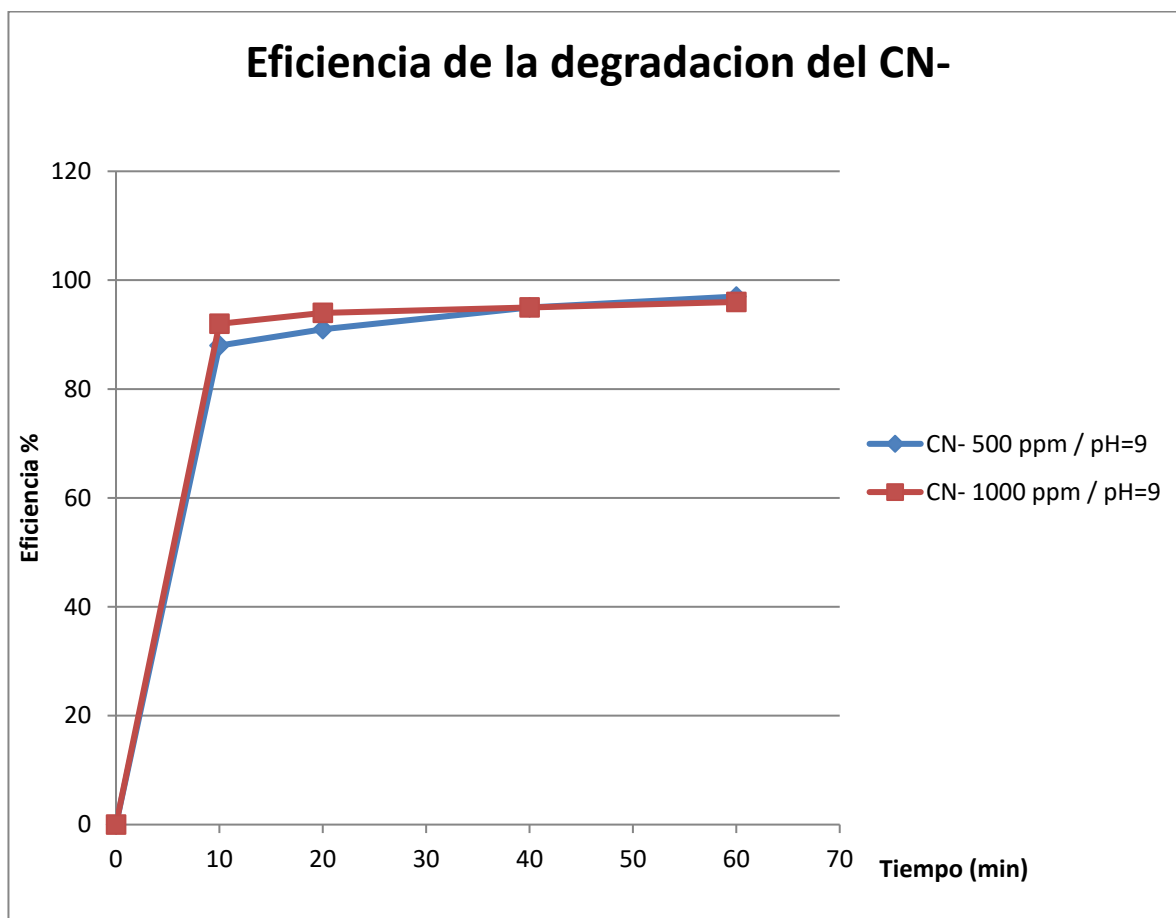
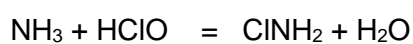


Figura 4.13 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H₂O₂ a condición de [NaClO + H₂O₂]:[CN⁻]=1:1.

4.5.3.2 Evaluación de la relación molar [NaClO + H₂O₂]:[CN⁻]

Las pruebas realizadas en las que se han variado la relación molar [NaClO+H₂O₂]:[CN⁻] en un periodo de 60 minutos demostraron que la degradación del cianuro ha mostrado buenos resultados.

Como uno de los objetivos de este estudio es la reducción de la presencia de cloraminas, se decidió reducir el consumo del hipoclorito de sodio el cual es un agente generador de las mismas.



La figura 4.14 se observa los resultados obtenidos al combinar el media mol de hipoclorito de sodio con 0.5, 1, 2 y 4 moles de peróxido de hidrogeno donde se obtuvo una reducción completa del cianuro de libre cuando se usó la relación molar de $[\text{NaClO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=0.5:4$.

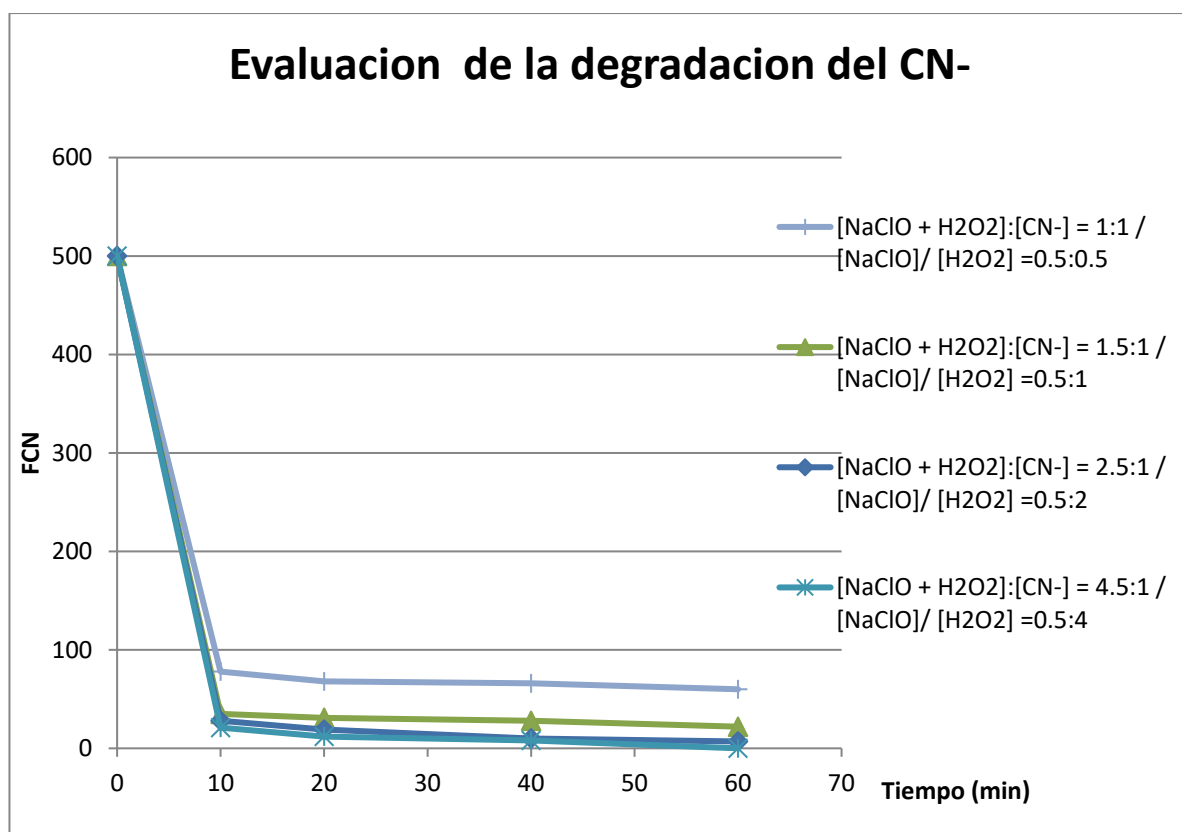


Figura 4.14 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H₂O₂ a pH=11.

Por otro lado la figura 4.15 muestra la degradación del cianuro frente a la combinación de 1 mol de hipoclorito de sodio con 1, 2 y 4 mol de peróxido de hidrogeno, donde a una relación molar ($[\text{NaClO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$) de 1:1, 1:2 y 1:4 se obtuvo resultados 12, 0 y 0 ppm de cianuro libre en solución.

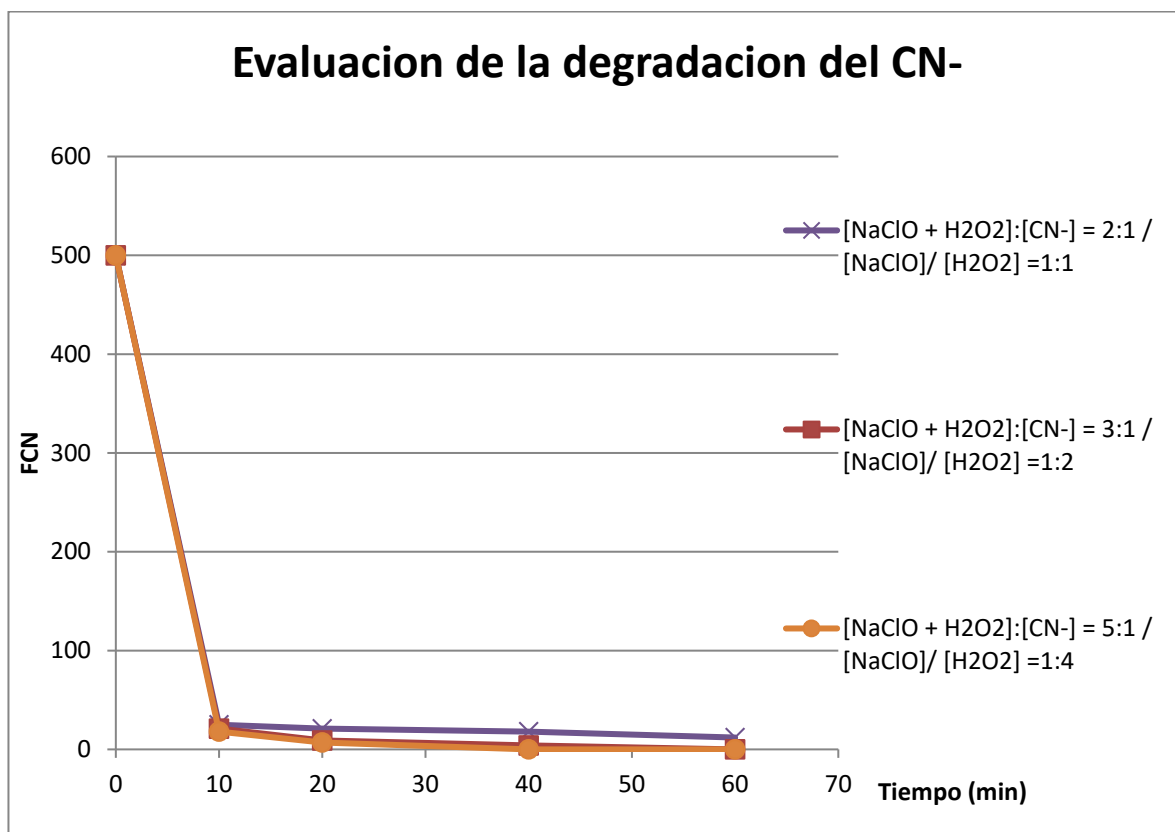
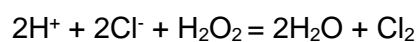
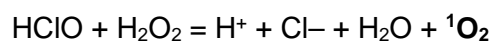
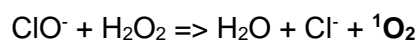


Figura 4.15 Degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H₂O₂ a pH=11.

Aunque la combinación entre el peróxido de hidrógeno y el hipoclorito de sodio en estas pruebas no se encuentran en relación estequiométrica para formar el oxígeno singlet, estas han dado buenos resultados a la hora de degradar el cianuro.

Lo anteriormente descrito se justifica en que adicional a la generación del oxígeno Singlet por parte del peróxido y el hipoclorito, también se genera ion cloro, el cual interactúa con el peróxido de hidrógeno y el hipoclorito para obtener cloro libre.



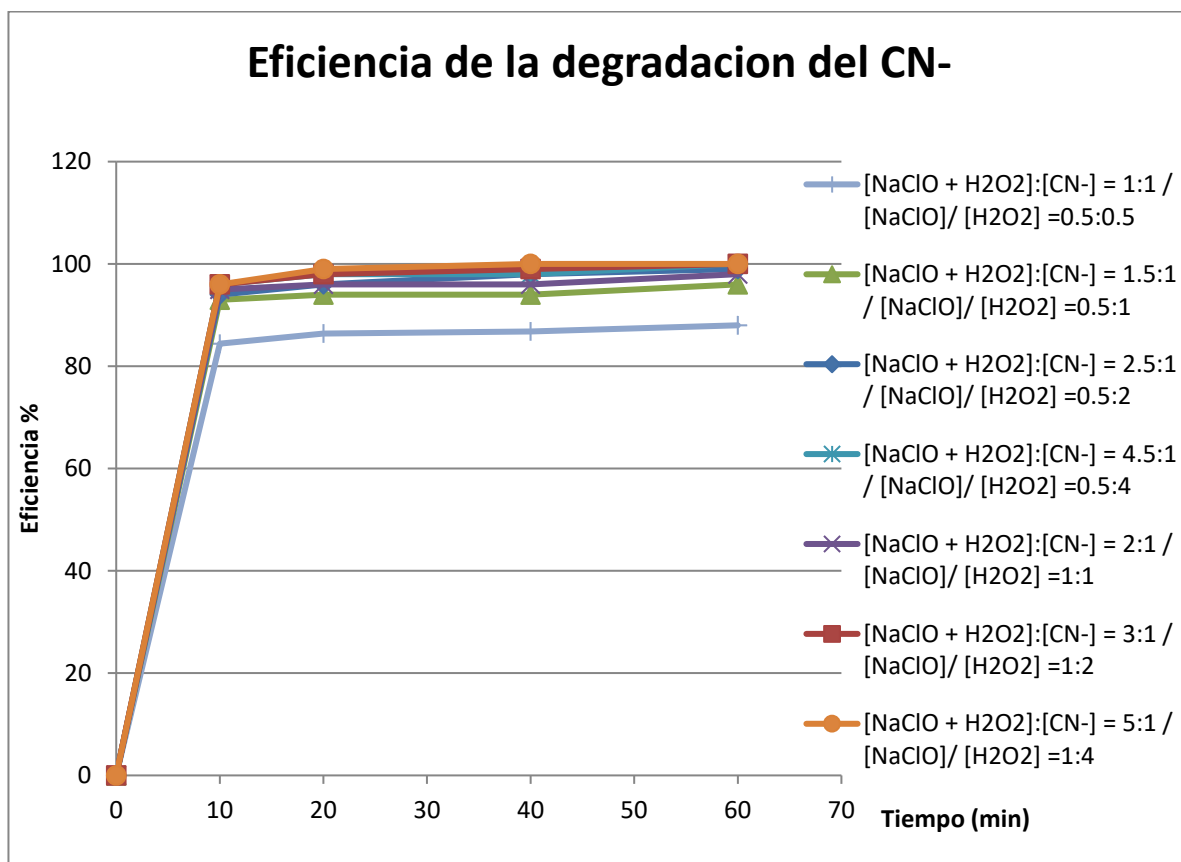
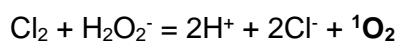


Figura 4.16 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H₂O₂ a condición de pH=11.

Por tanto el exceso de peróxido de hidrógeno frente al cloro que se genera promueve a la presencia de oxígeno Singlet, y a la vez se genera ion cloro el cual volverá a reaccionar con cualquiera de los 2 oxidantes (NaClO o H₂O₂) generando cloro libre y de esta manera se tendrá conjunto de reacciones cíclicas que mantendrán por mayor tiempo la presencia del oxígeno Singlet en solución, y de esta manera una mayor degradación del cianuro.



4.5.3.3 Evaluación de la dosificación fraccionada de H₂O₂ y NaClO

Debido a la inestabilidad del oxígeno Singlet en solución, se decidió fraccionar la dosificación del peróxido de hidrógeno y del hipoclorito con la finalidad de tener en solución por mayor tiempo el producto oxidante y de esta manera garantizar al degradación completa del cianuro.

En la figura 4.17 se visualiza el comportamiento de la degradación de una solución cianurada [CN⁻]=500 ppm frente a un dosificación fraccionada.

- Cuando se dosifico el 100% de los reactivos al inicio de la prueba se obtuvo un 88% de degradación.
- Cuando se dosifico el 50% de los reactivos al inicio de la prueba y el otro 50% después de 20 minutos de iniciada la prueba se obtuvo un 94% de degradación.
- Cuando se dosifico el 75% de los reactivos al inicio de la prueba y el otro 25% después de 20 minutos de iniciada la prueba se obtuvo un 94% de degradación.

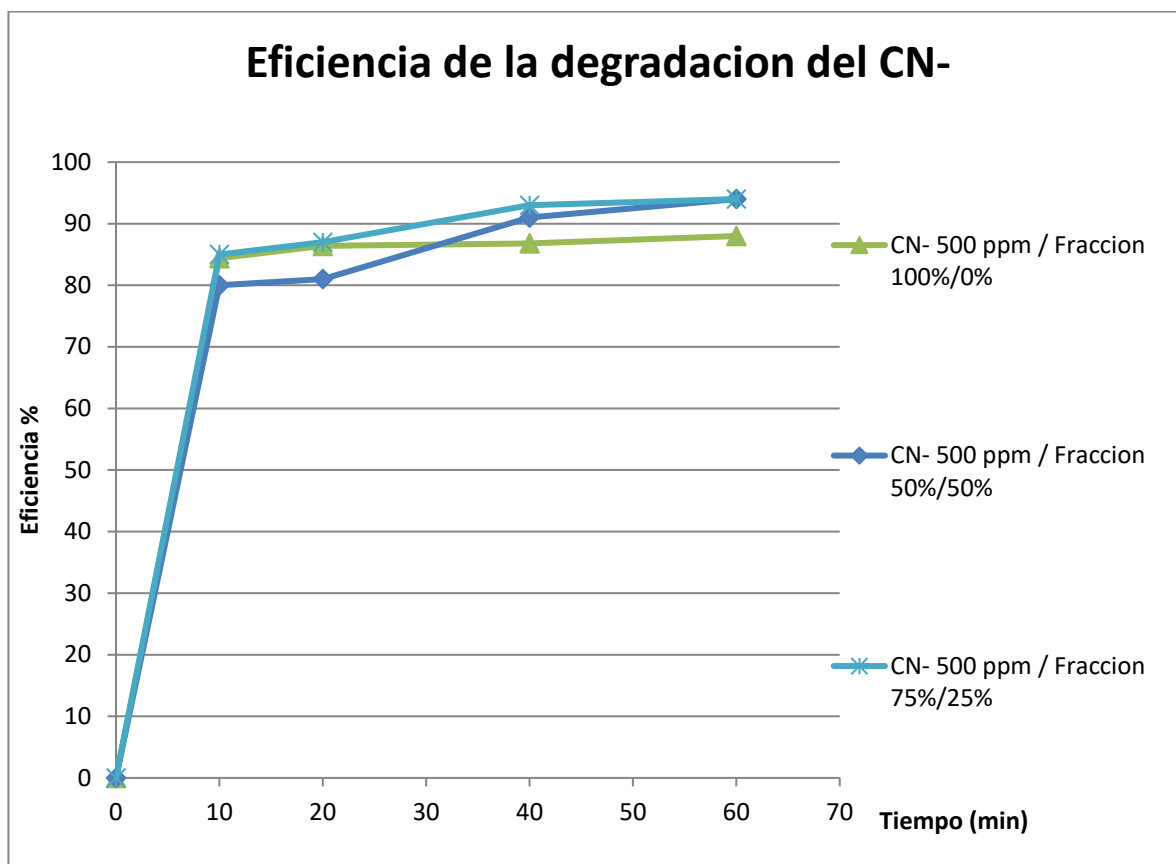


Figura 4.17 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H₂O₂ a condición de pH=11.

Por otro lado la figura 4.18 se visualiza el comportamiento de la degradación de una solución cianurada [CN⁻]=1000 ppm enfrente a un dosificación fraccionada.

- Cuando se dosifico el 100% de los reactivos al inicio de la prueba se obtuvo un 87% de degradación.
- Cuando se dosifico el 50% de los reactivos al inicio de la prueba y el otro 50% después de 20 minutos de iniciada la prueba se obtuvo un 94% de degradación.
- Cuando se dosifico el 75% de los reactivos al inicio de la prueba y el otro 25% después de 20 minutos de iniciada la prueba se obtuvo un 95% de degradación.

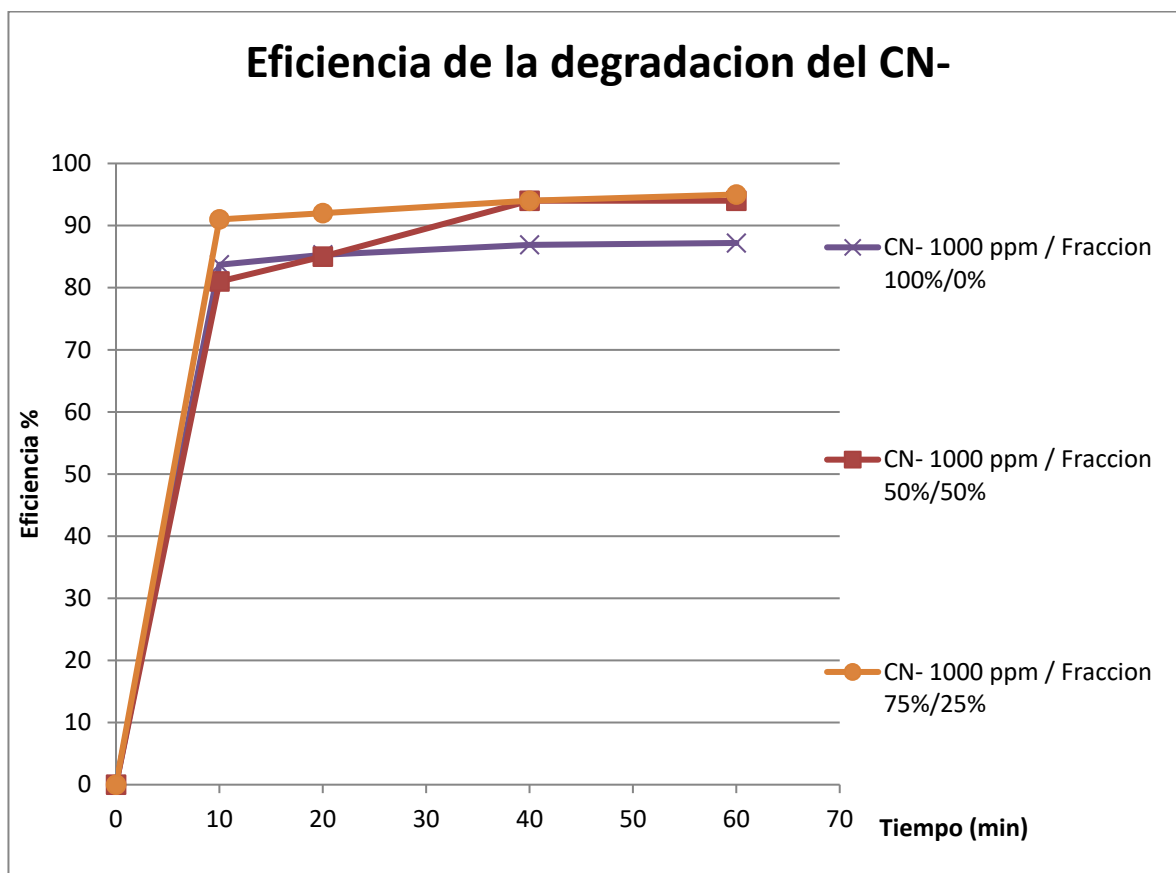


Figura 4.18 Eficiencia de degradación del cianuro por oxidación con NaClO y H_2O_2 a condición de $\text{pH}=11$.

4.5.4 Comparación de los procesos de oxidación estudiados

Los 3 procesos que se han estudiado han demostrado que degradan el cianuro libre, en el caso del peróxido este debe ser asistido por sulfato de cobre a fin de aumentar la cinética de degradación como se muestra en el siguiente gráfico.

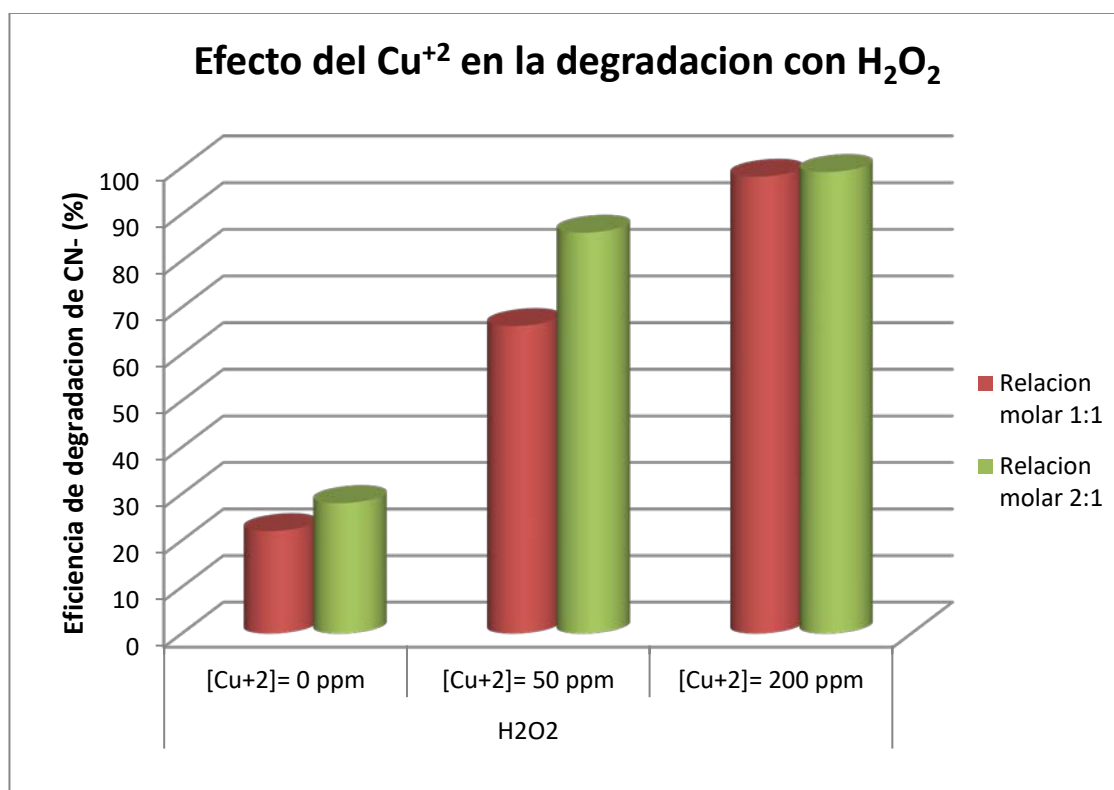


Figura 4.19 Efecto del ion Cu^{+2} en la oxidación a de una solución con concentración inicial $[\text{CN}^-]= 500 \text{ ppm}$ a $\text{pH}=11$

La oxidación con la combinación con peróxido de hidrogeno e hipoclorito de sodio demostró presentar una leve superioridad frente a la cloración alcalina y la oxidación con peróxido, esto se justifica en los potenciales de los agentes oxidantes como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 4.35 Potenciales de Oxidación

Agente oxidante	eH
Peróxido de hidrogeno	1.77 V
Hipoclorito de sodio	1.43 V
Oxígeno Singlet	2.42 V

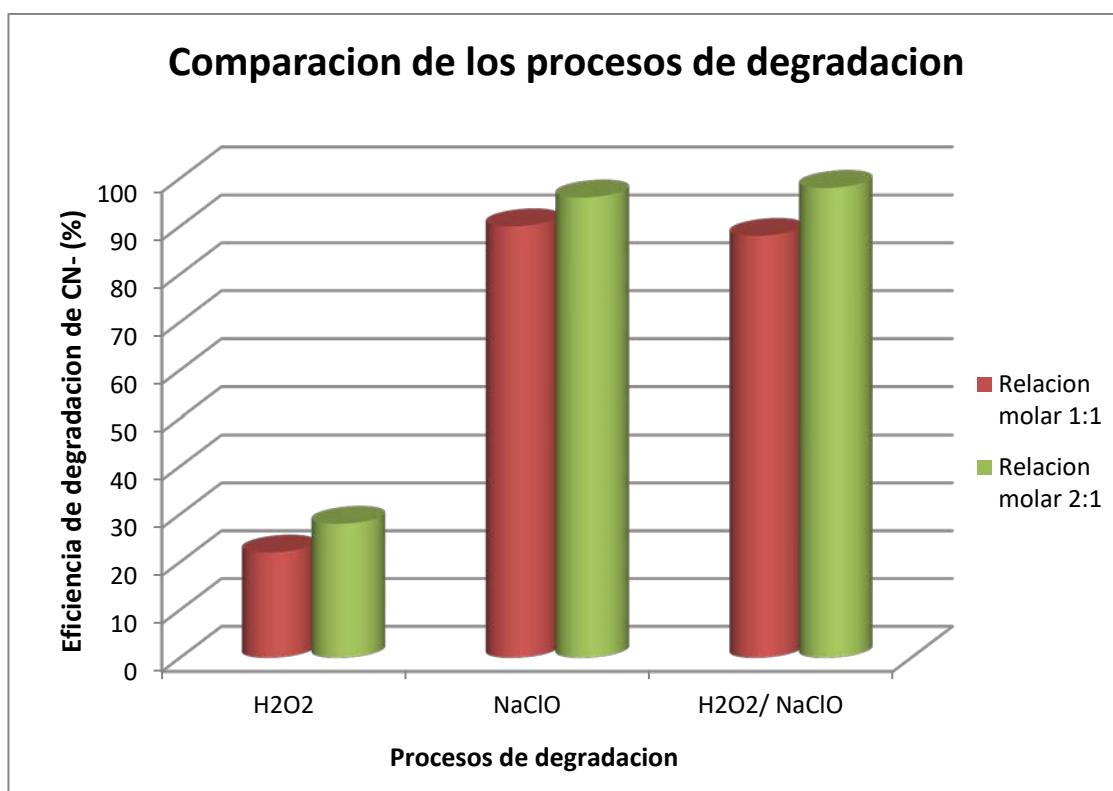


Figura 4.20 Comparación de la eficiencia de degradación de los 3 procesos aplicados a una solución con concentración inicial [CN-]= 500 ppm a pH=11

4.6 Tratamiento de soluciones de la operación industrial

4.6.1 Oxidación con hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno

La presente sección de este estudio tiene como finalidad evaluar la degradación de cianuro presente en soluciones obtenidas de la operación. Para este caso se tomara como referencia ciertos parámetros de las pruebas preliminares o del grupo #1 de pruebas.

La muestra procedente de la operación presenta una concentración superior a los 100 ppm de cianuro como se muestra la siguiente tabla:

Tabla 4.36 Variables en el proceso de degradación con H₂O₂ y NaClO

CABEZA DE DEGRADACIÓN		
CN-	CN-WAD	CN-TOTAL
144	162.5	178.7

Prueba #1

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar [NaClO + H₂O₂]:[CN⁻] = 1:1
- Razón molar [NaClO]: [H₂O₂] = 0.5:0.5
- Dosificación fraccionada:
 - t=0 min 75% de reactivos / t=40 min 25% de reactivos

Tabla 4.37 Resultados de la prueba de degradación #1 con H₂O₂/NaClO

Tiempo (horas)	Resultados (ppm)			Cloro residual
	CN-	CN-WAD	CN-TOTAL	mg/l
1.5	0	1.95	1.97	0.11

Prueba #2

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 1.5:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5:1$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos / $t=40$ min 25% de reactivos

Tabla 4.38 Resultados de la prueba de degradación #2 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (horas)	Resultados (ppm)			Cloro residual
	CN-	CN-WAD	CN-TOTAL	mg/l
1.5	0	1.99	2.01	0.16

Prueba #3

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 2.5:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5:2$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos / $t=40$ min 25% de reactivos

Tabla 4.39 Resultados de la prueba de degradación #3 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (horas)	Resultados (ppm)			Cloro residual
	CN-	CN-WAD	CN-TOTAL	mg/l
1.5	0	1.43	1.45	0.14

Prueba #4

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 4.5:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5:4$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos / $t=40$ min 25% de reactivos

Tabla 4.40 Resultados de la prueba de degradación #4 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (horas)	Resultados (ppm)			Cloro residual
	CN-	CN-WAD	CN-TOTAL	mg/l
1.5	0	1.4	1.42	0

Prueba #5

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 2:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos / $t=40$ min 25% de reactivos

Tabla 4.41 Resultados de la prueba de degradación #5 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (horas)	Resultados (ppm)			Cloro residual
	CN-	CN-WAD	CN-TOTAL	mg/l
1.5	0	0.63	0.66	0.17

Prueba #6

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 3:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 1:2$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos / $t=40$ min 25% de reactivos

Tabla 4.42 Resultados de la prueba de degradación #6 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (horas)	Resultados (ppm)			Cloro residual
	CN-	CN-WAD	CN-TOTAL	mg/l
1.5	0	0.61	0.63	0.11

Prueba #7

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 5:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 1:4$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos / $t=40$ min 25% de reactivos

Tabla 4.43 Resultados de la prueba de degradación #7 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (horas)	Resultados (ppm)			Cloro residual
	CN-	CN-WAD	CN-TOTAL	mg/l
1.5	0	0.26	0.28	0

Prueba #8

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 9:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 1:8$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos / $t=40$ min 25% de reactivos

Tabla 4.44 Resultados de la prueba de degradación #8 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (horas)	Resultados (ppm)			Cloro residual
	CN-	CN-WAD	CN-TOTAL	mg/l
1.5	0	0.01	0.03	0

Prueba #9

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 4:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 2:2$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos / $t=40$ min 25% de reactivos

Tabla 4.45 Resultados de la prueba de degradación #9 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (horas)	Resultados (ppm)			Cloro residual
	CN-	CN-WAD	CN-TOTAL	mg/l
1.5	0	0.21	0.24	0.23

Prueba #10

Condiciones:

- pH solución inicial: 11
- Razón molar $[\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}^-] = 6:1$
- Razón molar $[\text{NaClO}]: [\text{H}_2\text{O}_2] = 2:4$
- Dosificación fraccionada:
 - $t=0$ min 75% de reactivos / $t=40$ min 25% de reactivos

Tabla 4.46 Resultados de la prueba de degradación #10 con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

Tiempo (horas)	Resultados (ppm)			Cloro residual
	CN-	CN-WAD	CN-TOTAL	mg/l
1.5	0	0.06	0.1	0.12

4.6.2 Discusión de resultados de las pruebas con solución industrial

La mayoría de las pruebas del grupo #2 dieron como resultado un valor de cianuro total por debajo de 0.8 ppm.

La necesidad del ion hipoclorito en solución se refleja en las pruebas con ratio 0.5:4 y 1:4, mientras que en el primero dio como resultado 1.42 ppm de cianuro total en el segundo se obtuvo 0.28, con ello se demuestra que el ion hipoclorito actúa como el agente que descompone el peróxido, liberando este el oxígeno Singlet.

$$\text{Ratio molar } \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{Cl}_2} = \frac{\# \text{ moles H}_2\text{O}_2}{\# \text{ moles Cl}_2}$$

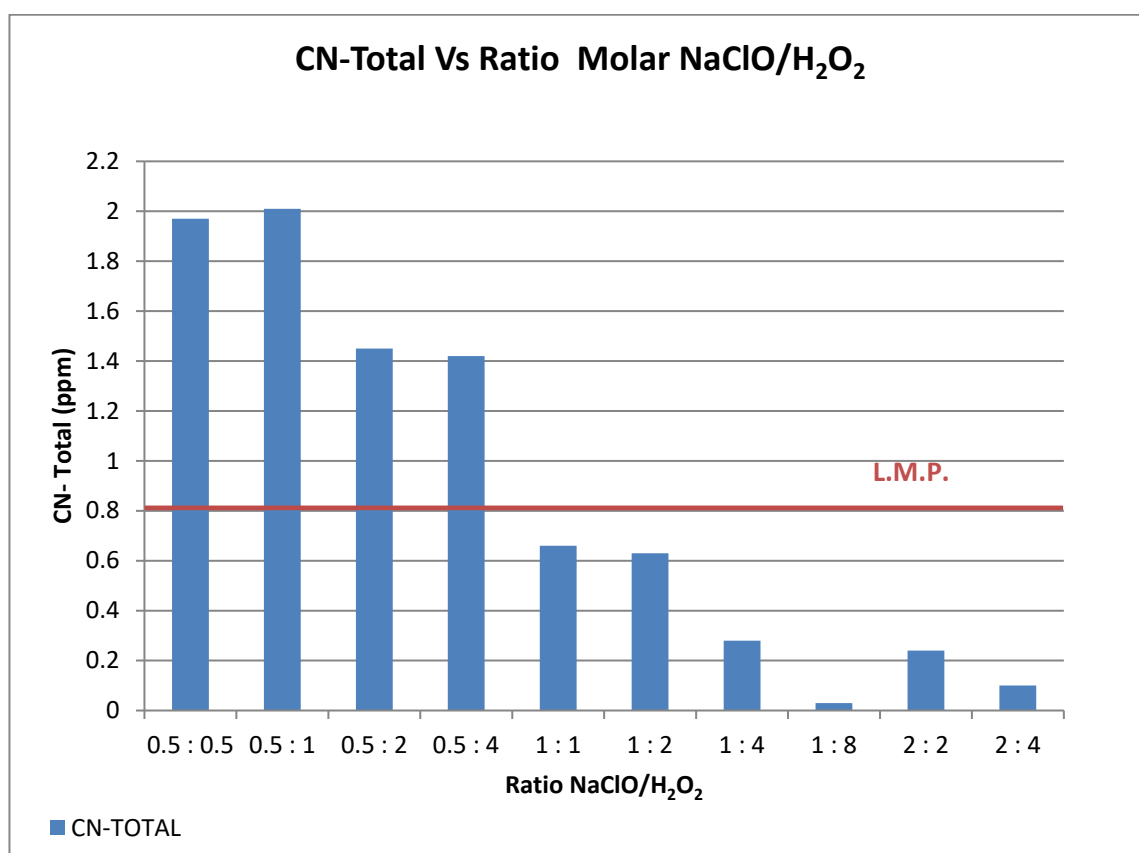


Figura 4.21 Presencia del cianuro total en las soluciones tratadas por oxígeno Singlet

Tabla 4.47 Valores de concentración de metales en solución

RATIO	METALES EN SOLUCIÓN				
	[H ₂ O ₂]:[NaClO]	Au	Ag	Cu	Fe
Solución inicial		0.12	0.71	23.25	1.16
0.5 : 0.5		0.09	0.42	4.85	0.61
0.5 : 1		0.06	0.48	2.34	0.52
0.5 : 2		0.03	0.3	1.15	0.34
0.5 : 4		0.08	0.48	0.97	0.30
1 : 1		0.06	0.22	0.38	0.44
1 : 2		0.07	0.2	0.24	0.21
1 : 4		0.04	0.21	0.43	0.11
1 : 8		0.01	0.13	0.32	0.22
2 : 2		0.02	0.14	0.11	0.27
2 : 4		0.06	0.16	0.23	0.5

La presencia de metales en las soluciones tratadas reflejaron una baja concentración de los mismos, esto producto de la formación de hidróxidos metálicos debido a la presencia en exceso del peróxido de hidrogeno y la presencia de OH- en solución.

4.7 Evaluación de la cinética de oxidación del cianuro

En base a los resultados obtenidos de las pruebas del Grupo #1, se ha desarrollado el análisis de la cinética de degradación del cianuro. Para esto se propone la ecuación cinética:

$$\frac{-\partial [\text{CN}^-]}{\partial t} = k [\text{CN}^-]^\alpha$$

El desarrollo de esta ecuación da como resultados los siguientes:

Para $\alpha=1$: primer orden

$$\text{CN}^- = \exp(\ln \text{CN}_0 - kt)$$

Para $\alpha \neq 1$

$$\text{CN}^- = \left[(\alpha-1) k t + \text{CN}_0^{1-\alpha} \right]^{1/1-\alpha}$$

Por medio de la herramienta SOLVER de Excel, se ha obtenido los valores de k y α para cada prueba.

Tabla 4.48 Valores de k y α para la cinética de la oxidación con H_2O_2

TEST	CN- (ppm)	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}]$	Cu^{+2} (ppm)	k	α
1	500	11	1:1		1.02E-09	3.5
2	1000	11	1:1		1.02E-09	3.3
3	500	9	1:1		5.37E-03	1.0
4	1000	9	1:1		2.11E-07	2.5
5	500	11	2:1		8.96E-07	2.5
6	1000	11	2:1		8.76E-07	2.3
7	500	11	4:1		3.94E-06	2.3
8	1000	11	4:1		1.63E-06	2.3
9	500	11	1:1	50	8.30E-06	2.4
10	500	11	2:1	50	3.88E-05	2.3
11	500	11	1:2	100	1.18E-02	1.5
12	500	11	2:2	100	2.46E-01	0.9

Tabla 4.49 Valores de k y α para la cinética de la oxidación con NaClO

TEST	CN- (ppm)	pH	$[\text{NaClO}]:[\text{CN}]$	k	α
1	500	11	1:1	2.84E-06	3.06
2	1000	11	1:1	2.20E-05	2.44
3	500	9	1:1	2.19E-05	2.45
4	1000	9	1:1	2.38E-06	2.74
5	500	11	2:1	2.58E-07	3.56
6	1000	11	2:1	3.10E-03	1.51

Tabla 4.50 Valores de k y α para la cinética de la oxidación con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}$

TEST	CN- (ppm)	pH	$[\text{NaClO}+\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{CN}]$	Fraccionado	k	α
1	500	11	0.5+0.5:1		1.19E-10	5.3
2	1000	11	0.5+0.5:1		1.49E-09	4.22
3	500	9	0.5+0.5:1		2.25E-04	2.38
4	1000	9	0.5+0.5:1		4.11E-07	3.6
5	500	11	0.5+1:1		8.54E-09	5.14
6	500	11	0.5+2:1		5.34E-07	5.14
7	500	11	0.5+4:1		4.31E-03	2.01
8	500	11	1+1:1		2.05E-06	3.99
9	500	11	1+2:1		1.54E-02	1.69
10	500	11	1+4:1		3.66E-02	1.51
11	500	11	0.5+0.5:1	50%/50%	7.75E-07	3.86
12	500	11	0.5+0.5:1	50%/50%	3.45E-05	2.42
13	500	11	0.5+0.5:1	75%/25%	7.15E-06	3.03
14	500	11	0.5+0.5:1	75%/25%	1.62E-05	2.75

CAPITULO V

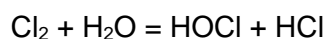
IMPLEMENTACIÓN INDUSTRIAL

5.1 Descripción del proceso actual

En la operación minera en que se realizó este estudio, la solución barren generada en el proceso Merrill Crowe es tratada vía proceso de membranas con Osmosis Inversa, de la cual se tienen como producto la solución “rechazo” o “concentrada” (alto contenido de cianuro y metales) y el “permeado” con bajos contenidos de cianuro total (aproximadamente 30– 50 ppm).

La solución concentrada es retornada al proceso lixiviación en pilas, mientras que la solución permeado es tratada por medio del proceso de cloración alcalina en el tanque de cloración a fin de remover el cianuro y luego ser bombeada hacia el buffer pond.

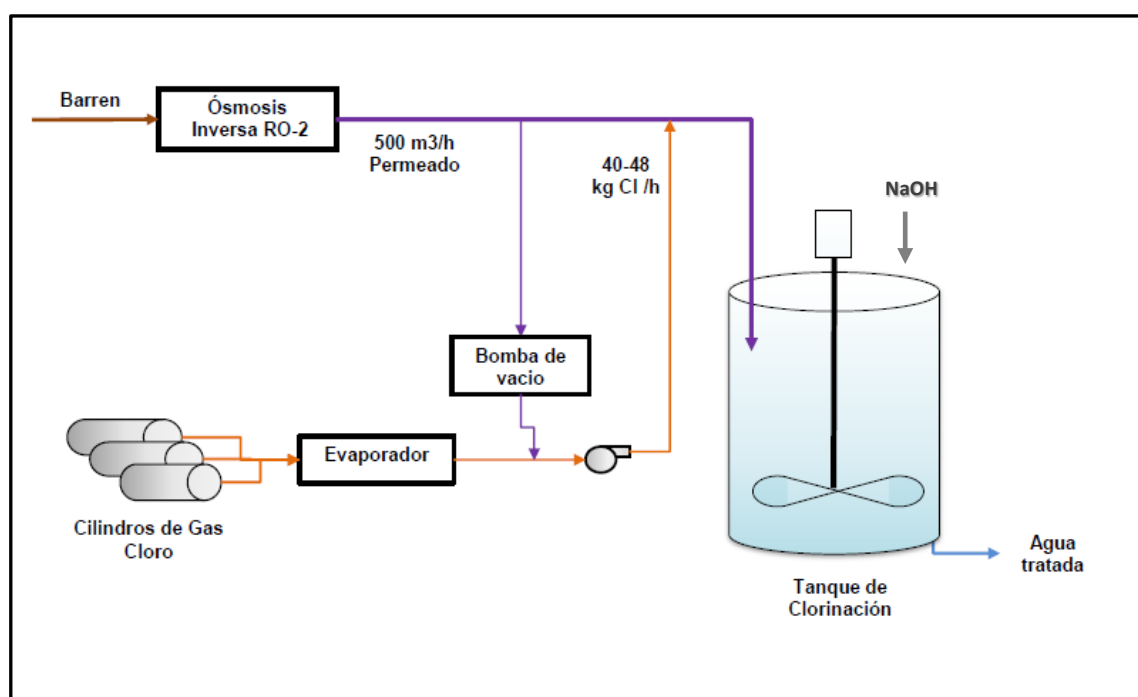
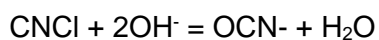
El proceso consiste en adicionar gas cloro a la solución de permeado en un ambiente alcalino oxidante, con pH mayor a 10, permitiendo el cambio de cianuro CN a cianato CNO, para ello una pequeña parte de solución permeada se combina con el gas cloro que proviene de un vaporizador, llevándose a cabo la siguiente reacción:



El hipoclorito formado es llevado en solución hasta el tanque de cloración donde reacciona con el cianuro formando cloruro de cianógeno.



Debido a que el cloruro de cianógeno es un gas toxico y que requiere de un ambiente alcalino para oxidarse a cianato, es necesario agregar soda caustica en el tanque de cloración a fin de subir el pH a 10.

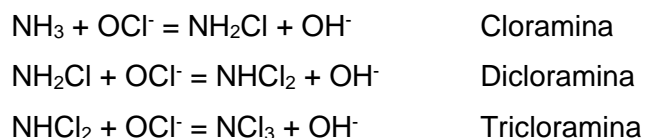


Fuente: Elaboración propia

Figura 5.1 Diagrama de flujo del proceso actual de cloración alcalina

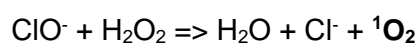
Como subproductos en el proceso de cloración se generan las cloraminas con resultado de la reacción entre el amoniac con el hipoclorito residual (NH_2Cl) el cual es un biocida oxidante hasta 3 ppm, pero cuando sobrepasa la concentración

mencionada se vuelve un gas de olor desagradable en los sistemas de almacenamiento de solución barren tratada con cloro.



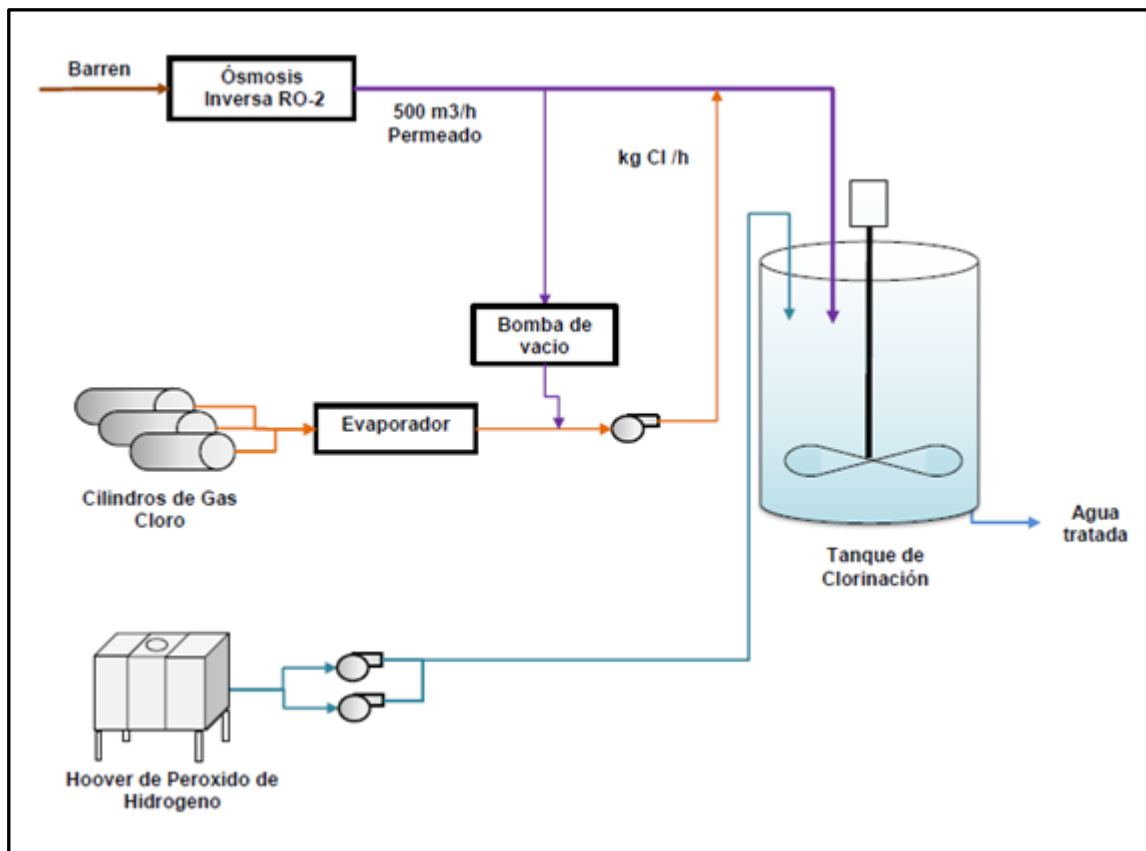
5.2 Descripción de las pruebas con oxígeno Singlet

Para la detoxificación de cianuro en la solución de permeado por medio de oxígeno Singlet, se propuso inyectar peróxido de hidrógeno al tanque de cloración. De esta manera el peróxido reacciona con el ion hipoclorito que se ha formado en la línea de ingreso de solución permeada al tanque de cloración.



Los requisitos necesarios para la aplicación del proceso Singlet son mínimos, por lo tanto el desarrollo del proceso es directo y simple, la dosificación del H_2O_2 al 50% se realiza desde un IBC (recipiente Hoover) de 1 m³ de capacidad por medio de una bomba electromagnética compatible con peróxido de hidrógeno y con la suficiente presión de bombeo para enviar el reactivo a la parte superior del tanque de cloración como se representa en la figura 5.2.

Además se cuenta con un ducto de contingencia elaborado con tubería HDPE de 4" que contiene en su interior el tubing de la línea de dosificación de peróxido al tanque de cloración, de esta manera se canaliza cualquier posible de derrame o fuga.



Fuente: Elaboración propia

Figura 5.2 Diagrama de flujo del proceso, con la implementación de dosificación de peróxido de hidrógeno para formar el oxígeno Singlet

La inhibición de la formación de la cloraminas es mediante el oxígeno singlete ($^1O^{\circ}$, oxígeno naciente) se puede evitar la formación y generación de cloraminas mediante la reacción del ion hipoclorito (cloro hidrolisado) con peróxido de hidrogeno el cual da como subproducto el oxígeno singlete ($^1O^{\circ}$), ion cloruro y agua. De esta forma se evita que haya residuales de iones hipocloritos reaccionando con el amoníaco y generando compuestos de cloraminas.



Figura 5.3 Implementación de línea de dosificación de peróxido de hidrogeno al tanque de cloración



Figura 5.4 Implementación de área de recepción de hoover de peróxido de hidrogeno y sistema de bombeo

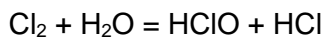
5.3 Evaluación de la dosificación por cloración alcalina

La planta de cloración alcalina trata en promedio un flujo de 500 m³/h de solución permeada, para ello se hace uso de un ratio de dosificación de gas cloro:

$$\text{Ratio de dosificación} = \frac{\text{kg Cloro}}{\text{kg CN}^-}$$

Aunque estequiometricamente la cantidad de gas cloro que se requiere es 2.76 kg por cada kg de cianuro, en la operación se tiene como valor de ratio de dosificación igual a 5, que equivale a 5 kg de Cloro a usar por cada kg de cianuro a degradar., esto con la finalidad de asegurar la degradación completa del cianuro.

La mitad del cloro que se dosifica en la solución barren es la encargada de destruir el cianuro debido a que forma el ion hipoclorito, mientras que la otra mitad se pierde como ácido clorhídrico tal cual describe la reacción siguiente:



5.4 Resultados obtenidos de proceso con oxígeno Singlet

Las pruebas desarrolladas en la operación industrial tiene como objetivo principal reducir el consumo de gas cloro por medio de la dosificación a la par de peróxido de hidrogeno.

5.4.1 Evaluación de la formación de cloraminas en el sistema H_2O_2/Cl_2

En la operación de degradación de cianuro por vía de cloración alcalina, se presentaban valores elevados de cloraminas teniéndose en promedio hasta 66 ppm de concentración en solución.

En el inicio de las pruebas se ha variado los ratios de dosificación iniciándose con un valor de 4 hasta 1.8 desde el día #6 hasta el día #12, esto reflejo en una reducción de la formación de cloraminas en promedio de 12 ppm.

Desde el día #13 hasta el día #21, se intentó mantener el ratio de dosificación entre 1 a 1.2, consiguiéndose valores de cloraminas en solución de 17 ppm, tal cual se muestran en la figura 5.5.

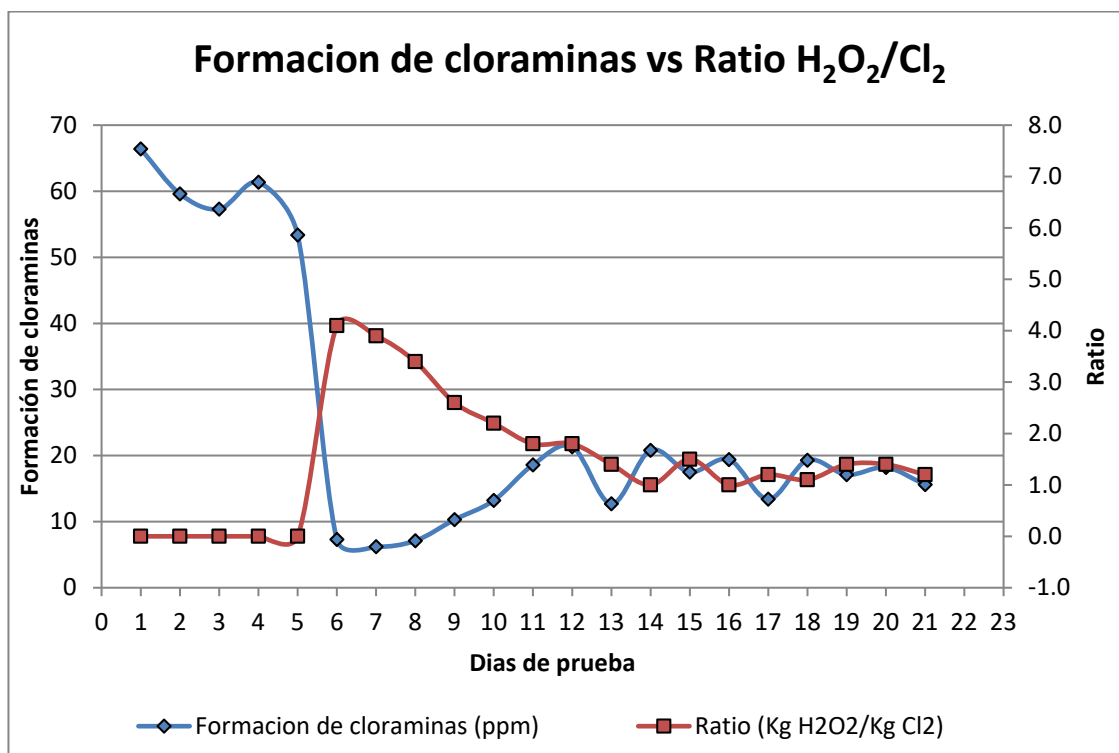


Figura 5.5 Evaluación de la formación de cloraminas dosificando peróxido de hidrogeno y gas cloro.

5.4.2 Evaluación de la eficiencia de degradación del cianuro

Las pruebas realizadas en laboratorio demostraron que la degradación del cianuro tanto por cloración alcalina como por oxígeno Singlet tienden a tomar poco tiempo, por ello en las pruebas industriales se buscó este mismo resultado.

A fin de obtener buenos resultados en la degradación y mantener una operación estable en planta, se inició el proceso de degradación con una razón molar $[H_2O_2]: [Cl_2] = 4.3:1$ hasta el punto de operar la planta con una razón molar = 1:1, aunque este valor se asemeje al ratio de dosificación, es muy distinto ya que en el interfieren solo los moles.

$$\text{Ratio molar } \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{Cl}_2} = \frac{\# \text{ moles H}_2\text{O}_2}{\# \text{ moles Cl}_2}$$

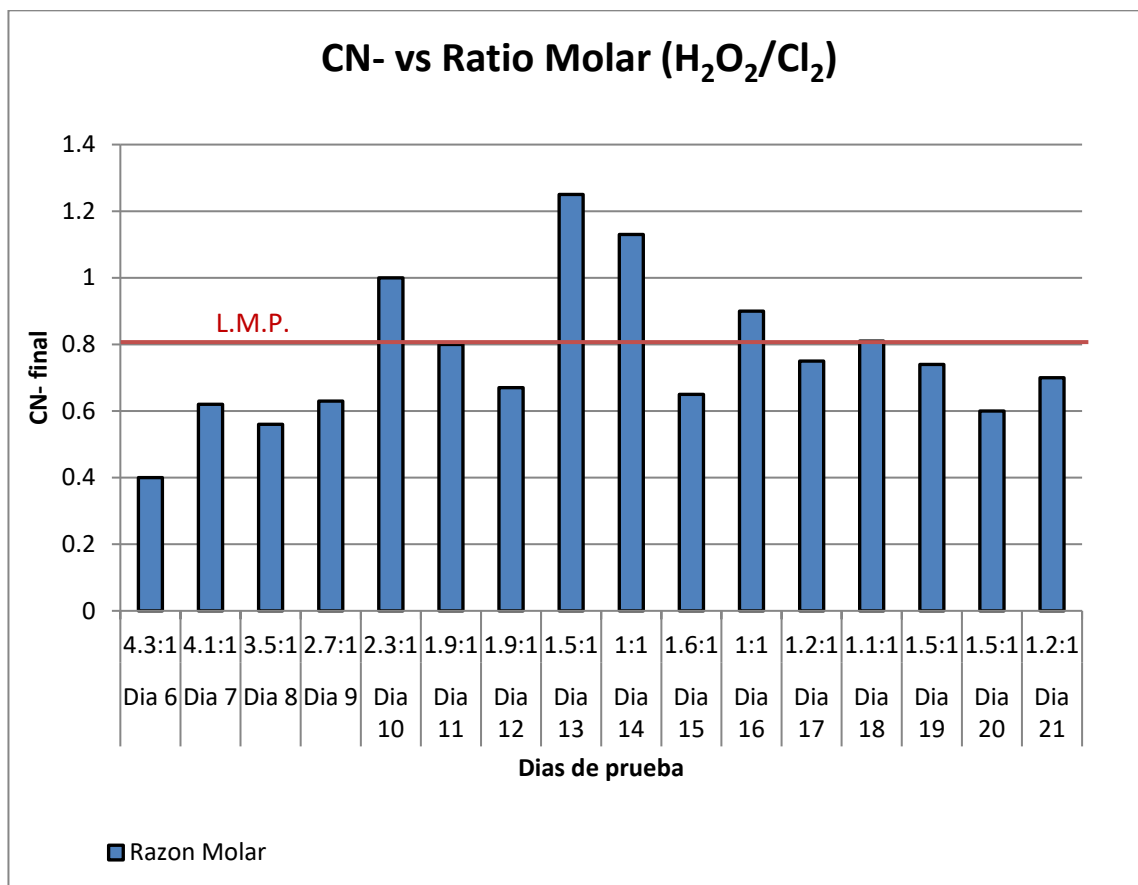


Figura 5.6 Evaluación de la razón molar y el cianuro libre.

Las pruebas industriales demostraron que la eficiencia de degradación de cianuro se mantiene hasta con un valor de razón molar bajo, esto se justifica en que la cantidad de cianuro total en solución en promedio es 19.8 ppm, además el peróxido de hidrogeno estando en exceso a comparación del cloro sigue reaccionando formando oxígeno Singlet, esto también se observa en la interpretación de resultados de las pruebas de laboratorio con soluciones con contenido único de cianuro libre.

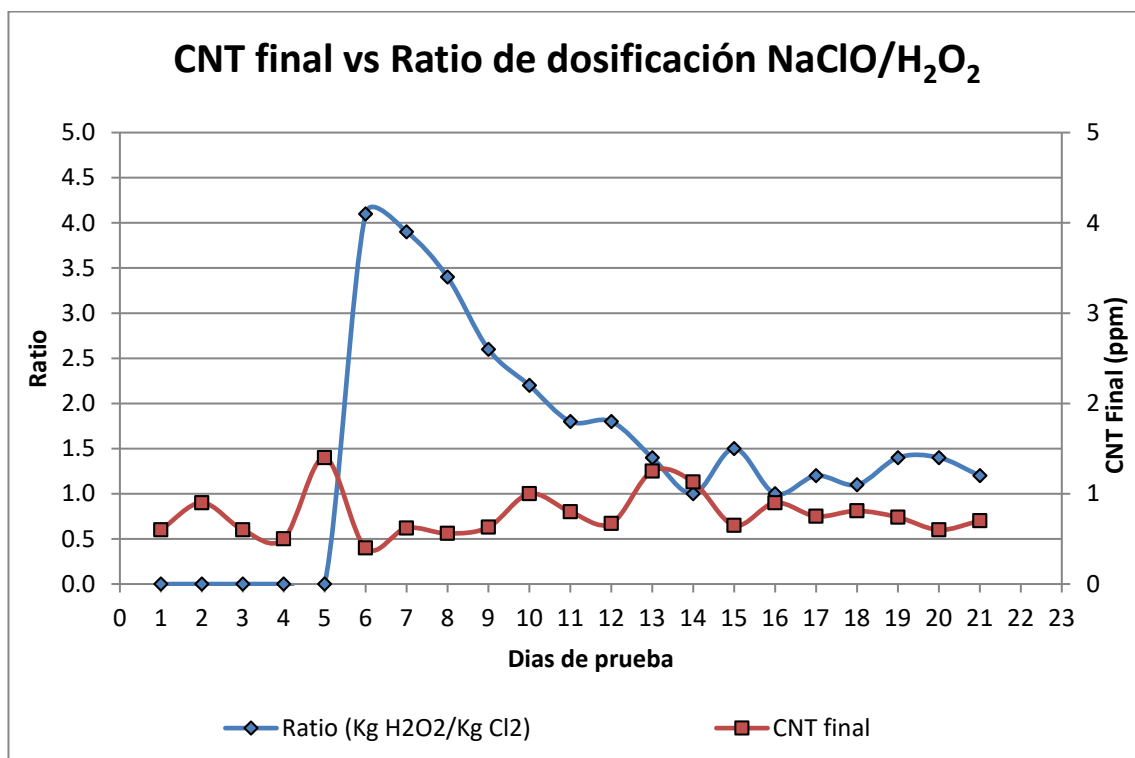


Figura 5.7 Evaluación de la degradación del cianuro frente a la variación del ratio de dosificación (kg H₂O₂/kg Cl₂)

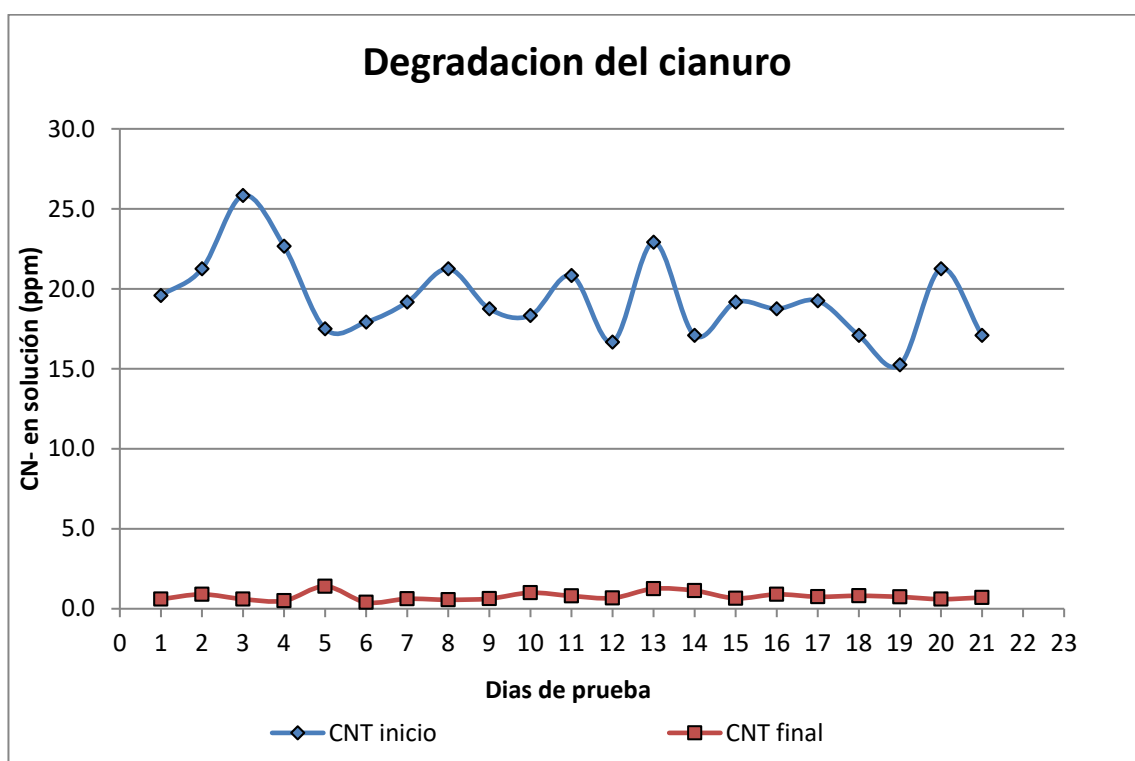


Figura 5.8 Evaluación de la degradación del cianuro

5.4.3 Evaluación de la presencia de cloro libre en solución

Debido a la reducción del consumo de cloro, la presencia del cloro libre en solución disminuye desde 0.72 ppm hasta 0.11 ppm, como se observa en la figura 5.9.

En las pruebas realizadas se ha variado los valores el ratio de dosificación, mostrándose que valores bajos (por ejemplo 1.0) la presencia del cloro es mínima, esto se justifica en las siguientes reacciones:

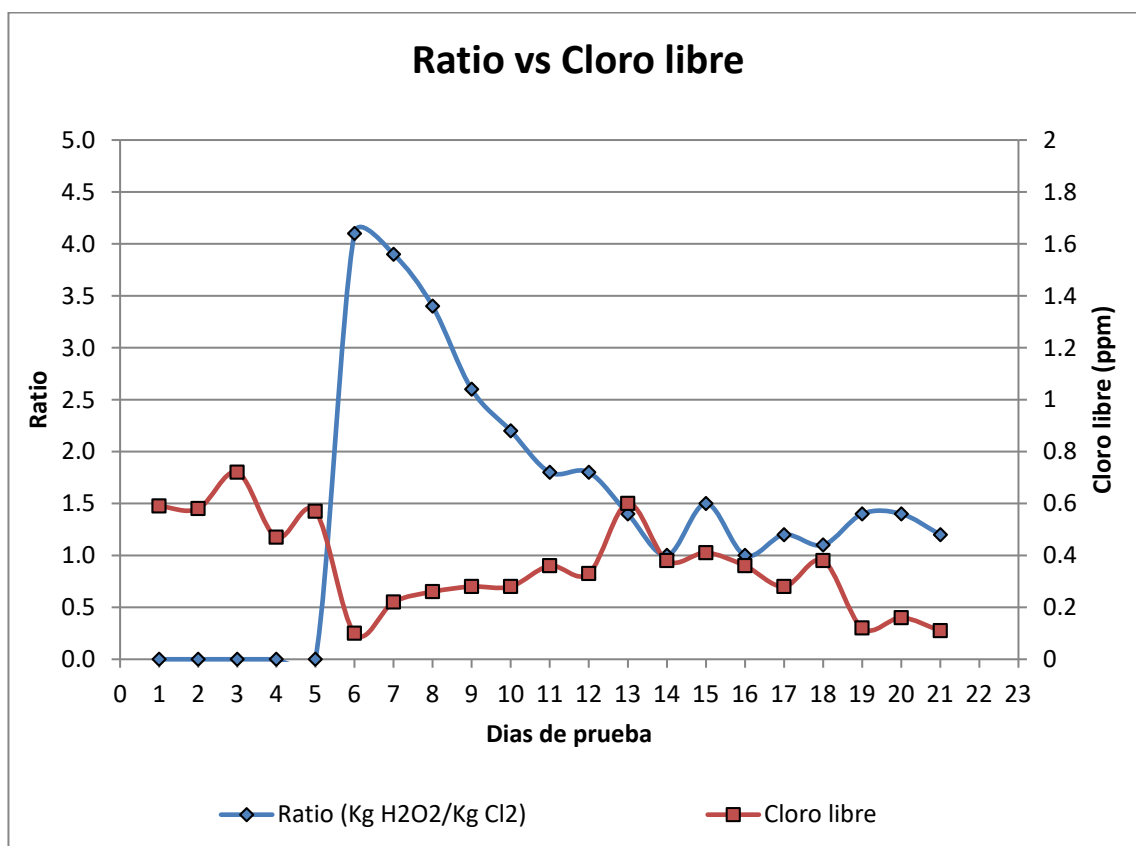
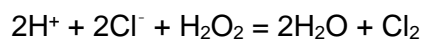
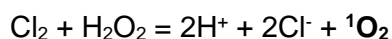
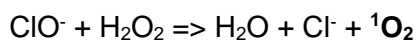


Figura 5.9 Evaluación de la presencia del cloro libre en solución

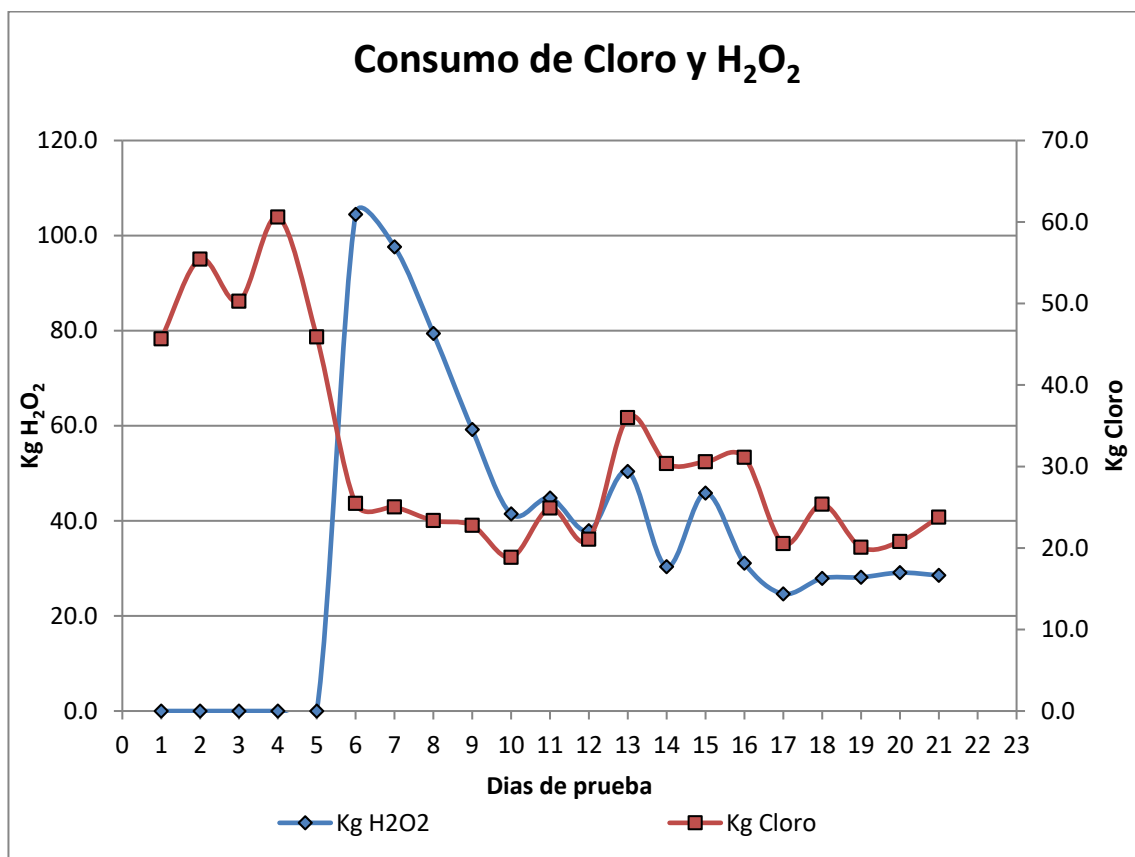


Figura 5.10 Evaluación del consumo de cloro antes y después del consumo de peróxido de hidrogeno

5.4.4 Evaluación de costos en el proceso de planta

Los resultados que se obtuvieron de las pruebas industriales promueven el uso de peróxido de hidrogeno y una reducción del consumo de gas cloro.

La tabla 5.1 muestra que la aplicación del sistema H_2O_2/Cl_2 requiere un costo de operación menor frente a la cloración alcalina. Esta diferencia de costos genera un ahorro de \$ 3.181 por cada 500 m³ de solución tratada.

Tabla 5.1 Costos operacionales del proceso de cloración alcalina y proceso H_2O_2/Cl_2

TRATAMIENTO POR HORA				
Solución permeada	Flujo	CNT		
	m3/h	mg/l		
	500.98	19.8		
	Proceso	Proceso		
PARÁMETROS OPERACIONALES	Cloración	Singlet		
Ratio de dosificación kg cloro/kg cianuro	5	2.39		
Ratio kg H_2O_2 / kg Cl_2		1.2		
PROCESO DE CLORACIÓN ALCALINA	Consumo	Reactivo	Costo	
		Kg	\$/kg	\$
	Cloro	48.7	1.094	53.2778
	Costo Total por tratamiento			53.2778
PROCESO DE OXIGENO SINGLET	Consumo	Reactivo	Costo	
		Kg	\$/kg	\$
	Cloro	23.7	1.094	25.9278
	Peróxido de hidrogeno	28.4	0.851	24.1684
Costo Total por tratamiento			50.0962	

Los costos unitarios de cada proceso son:

- Cloración Alcalina 0.1064 \$/m3.
- Oxigeno Singlet 0.0999 \$/m3.

Tabla 5.2 Costos operacionales anuales - cloración alcalina y proceso H₂O₂/Cl₂

MES	Permeado m3	Kg de Cianuro	PROCESO SINGLET				CLORACIÓN ALCALINA	
			Kg de Cloro	\$ - Cl	Kg H ₂ O ₂	\$ - H ₂ O ₂	Kg de Cloro	\$ - Cl
Enero	372000.0	7365.6	17603.8	20550.7	21125	17569	36091.4	42133.1
Febrero	336000.0	6652.8	15900.2	18561.9	19080	15869	32598.7	38055.7
Marzo	372000.0	7365.6	17603.8	20550.7	21125	17569	36091.4	42133.1
Abril	360000.0	7128.0	17035.9	19887.7	20443	17003	34927.2	40774.0
Mayo	372000.0	7365.6	17603.8	20550.7	21125	17569	36091.4	42133.1
Junio	360000.0	7128.0	17035.9	19887.7	20443	17003	34927.2	40774.0
Julio	372000.0	7365.6	17603.8	20550.7	21125	17569	36091.4	42133.1
Agosto	372000.0	7365.6	17603.8	20550.7	21125	17569	36091.4	42133.1
Septiembre	360000.0	7128.0	17035.9	19887.7	20443	17003	34927.2	40774.0
Octubre	372000.0	7365.6	17603.8	20550.7	21125	17569	36091.4	42133.1
Noviembre	360000.0	7128.0	17035.9	19887.7	20443	17003	34927.2	40774.0
Diciembre	372000.0	7365.6	17603.8	20550.7	21125	17569	36091.4	42133.1
COSTO OPERATIVO ANUAL			\$ 448,831.50				\$ 496,083.80	

La evaluación proyectada de los costos operacionales anuales refleja una reducción de costos de \$ 47,252.00 dólares.

CONCLUSIONES

1. En las pruebas de laboratorio se demostró que tanto el proceso de oxígeno Singlet, la cloración alcalina y la oxidación con peróxido de hidrógeno, tienden a degradar el cianuro libre, presentando los 2 primeros una rápida cinética de oxidación del cianuro, mientras que el peróxido de hidrógeno tiende a ser lento, lo que lleva a que requiera del sulfato de cobre para acelerar la oxidación, esto último hace que el proceso tenga un mayor costo operacional frente al proceso Singlet.
2. Tanto en las pruebas industriales como en laboratorio demuestran que la presencia de cloro o hipoclorito puede disminuir sin afectar a la formación del oxígeno Singlet, ya que en la reacción entre el peróxido y el hipoclorito es la disociación del peróxido la que genera el oxígeno Singlet, mientras que el cloro libre mantiene varios ciclos de reacciones con el peróxido de hidrógeno.

3. El proceso Singlet demostró que presenta una rápida cinética de reacción frente al cianuro, llegándose a tener 94% de eficiencia en los primeros 10 minutos de prueba en laboratorio.
4. Debido a que el oxígeno Singlet es un producto inestable, su tiempo de vida en solución es reducido, provocando que la cinética disminuya pasado los primeros minutos de prueba batch, pero en la operación industrial esto último deja de ser un inconveniente en el proceso debido al ingreso constante de reactivos (Cl_2 y H_2O_2) manteniendo la presencia del oxígeno en solución.
5. El proceso Singlet promueve la reducción indirecta de cloraminas en solución, debido que el hipoclorito residual presente en solución actúa con el peróxido de hidrogeno, evitando de esta manera que el hipoclorito termine reaccionando con el amoniaco.
6. El proceso de oxidación por medio del oxígeno Singlet resulto ser más efectivo cuando se mantiene la solución alrededor de un pH 9, esto debido que a un pH superior el peróxido de hidrogeno tiende a descomponerse, evitando de esta manera la reacción con el ion hipoclorito y a su vez reduciendo la formación del oxígeno Singlet. A un pH 9 el ion hipoclorito que se presentan en la solución se hidroliza parcialmente formando acido hipocloroso, igualmente este acido reacciona con el peróxido de hidrogeno formando oxigeno Singlet.

7. Producto de la reducción en el consumo de cloro, el control del pH en el tanque de cloración es más manejable debido a que se genera menos ácido clorhídrico (producto de la reacción del cloro con el agua), lo que a su vez implica un menor consumo de soda caustica para regular el pH.

BIBLIOGRAFIA

Australian Government Department of Resources, Energy and Tourism. (2008). **“Leading practice sustainable development program for the mining industry: Cyanide Management”**. Australia

Batterman S., Zhang L, Wang S. (1999). **“Quenching of chlorination disinfection by-product formation in drinking water by hydrogen peroxide”**. University of Michigan, EE.UU.

Black & Veatch Corporation. (2010). **“White’s handbook of chlorination and alternative disinfectants”**. John Wiley & Sons Inc. 5ta. Edición. EEUU.

Department of Environment - Australia. (2003). **“Cyanide Management”**. Australia

Da Costa A. (1992) **“Degradación de cianetos por hipoclorito de sodio”**, Centro de Tecnología Mineral, Brasil

Delgado J., Ortiz J. (2009). **“Estudio del proceso de neutralización del cianuro presente del proceso de lixiviación de minerales auríferos en el distrito minero de Vetás y California”**. Universidad Nacional de Santander. Colombia

Domènech X., Jardim W. y Litter M. **“Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes”**, Recuperado del proyecto CNEA-CAC-UAQ #95-Q-03-05. M.I.L., Argentina.

Edwards J., Sauer M. (1973). **“Chemical reactivity of cyanogen chloride in aqueous solution”**, Department of the army - chemical laboratory, EE.UU.

Environmental Protection Agency (2011). **“Water Treatment Manual: Disinfection”**, Irlanda.

García E. I. **“Estudio de la oxidación de compuestos cianurados presencia de aire y carbón activado para el tratamiento de efluentes”**

Gaviria A., L. M., **“Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas”**. Colombia.

Gomez P. (2012). **“Degradación de cianuros mediante oxidación química de efluentes industriales”**. Universidad de Oviedo. España.

Jones, C. W. (1999), **“Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives”** The Royal Society of Chemistry. EEUU.

Khodadadi A., Abdolahi M., Teimoury P. (2005). **“Detoxification of cyanide in gold processing wastewater by hydrogen peroxide”**, Trabiati Modarres University, Tehran, Iran

Kochany J. y Lipczynska E. (2007). **“Fenton reaction in the presence of humates -treatment of highly contaminated wastewater at neutral pH”**

Kuyucak N. y Akcil A. (2013) **“Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes”**.

Logsdon, M., Hagelstein, K. y Mudder, T. (1999). **“The Management of Cyanide in Gold Extraction”**, ICME. Canadá.

Munter R. (2001). **“Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects”**

Restrepo O., Montoya C. y Muñoz N. (2006). **“Degradación microbiana de cianuro procedente de plantas de beneficio de oro mediante una cepa nativa de p.fluorecens”**

Roshan R., Balomajumder C. y Kumar A. **“An overview of removal methods of cyanide from industrial wastewater”**

Rodríguez, R. y García-Cortes, A. (2006). **“Los Residuos Minero-Metalúrgicos en el Medio Ambiente”** Instituto Geológico y Minero. España.

Severn Trent Water Purification, Inc. (2002). **“Elimination of cyanide compounds with chlorine”**, EEUU.

Smith, A. y Mudder, T. (1996). **“Tratamientos de residuos de cianuración”**. Mining Journal Books Ltda. EEUU.

Solvay - Peroxidos Do Brasil LTDA (1999). **“Cyanide Destruction by chemical oxidation”**, Brasil.

Teixeira L., Andia J, Yokoyama L. **“Oxidation of cyanide solutions using Caro’s Acid”**, Brasil

Ullah A. y Kasha M. (1994) **“Singlet molecular oxygen evolution upon simple acidification of aqueous hypochlorite: Application to studies on the deleterious health effects of chlorinated drinking water”**, EE.UU.

U.S. Environmental Protection Agency. (1994). **“Drinking water criteria document for chloramines”**. EE.UU.

Williams J. **“The decomposition of hydrogen peroxide by liver catalase”**. University of Liverpool, Inglaterra

ANEXOS

Anexo N°1: Límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero metalúrgicas.

Anexo N°2: Comportamiento catalítico del cobre en el proceso de neutralización de cianuro con peróxido de hidrógeno.

Anexo N°3: Formas de cloro libre en el agua.

Anexo N°4: Tiempo de vida del oxígeno Singlet en diferentes solventes

Anexo N°1: Límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero metalúrgicas.

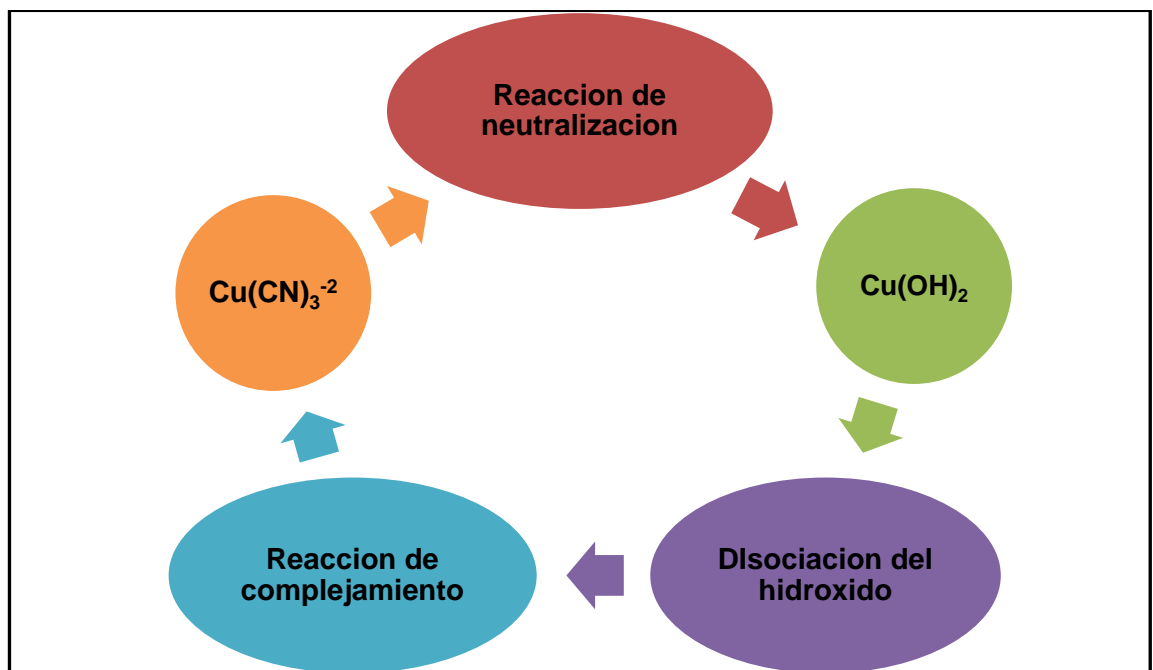
Por medio del decreto supremo N° 010-2010-MINAN, se aprobó los límites máximos permisibles (LMPs) para descargar efluentes mineros-metalúrgicos al medio ambiente.

Tabla A.1 Límites máximos permisibles

Parámetro	Unidad	Límite en Cualquier Momento	Límite Para el Promedio Anual
pH		6 – 9	6 – 9
Sólidos totales en suspensión	mg/L	50	25
Aceites y grasas	mg/L	20	16
Cianuro total	mg/L	1.0	0.8
Arsénico total	mg/L	0.1	0.08
Cadmio total	mg/L	0.05	0.04
Cromo hexavalente	mg/L	0.1	0.08
Cobre total	mg/L	0.5	0.4
Hierro (disuelto)	mg/L	2	1.6
Plomo total	mg/L	0.2	0.16
Mercurio total	mg/L	0.002	0.0016
Zinc total	mg/L	1.5	1.2

Anexo N°2: Comportamiento catalítico del cobre en el proceso de neutralización de cianuro con peróxido de hidrogeno.

Los iones de cobre (Cu^{+2}) pueden catalizar dos etapas distintas en el procesos de neutralización. La primera tiene lugar en el inicio del proceso y consiste en la reacción de degradación del cianuro libre con peróxido de hidrogeno y la segunda tiene lugar al final del proceso cuando ya se ha neutralizado la mayor parte del CN^- y consiste en la reacción directa del peróxido de hidrogeno con los iones (Cu^{+2}) acelerando la descomposición del peróxido de hidrogeno y la formación y precipitación del hidróxido de cobre.

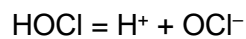


Fuente: J.Delgado, J. Ortiz 2009

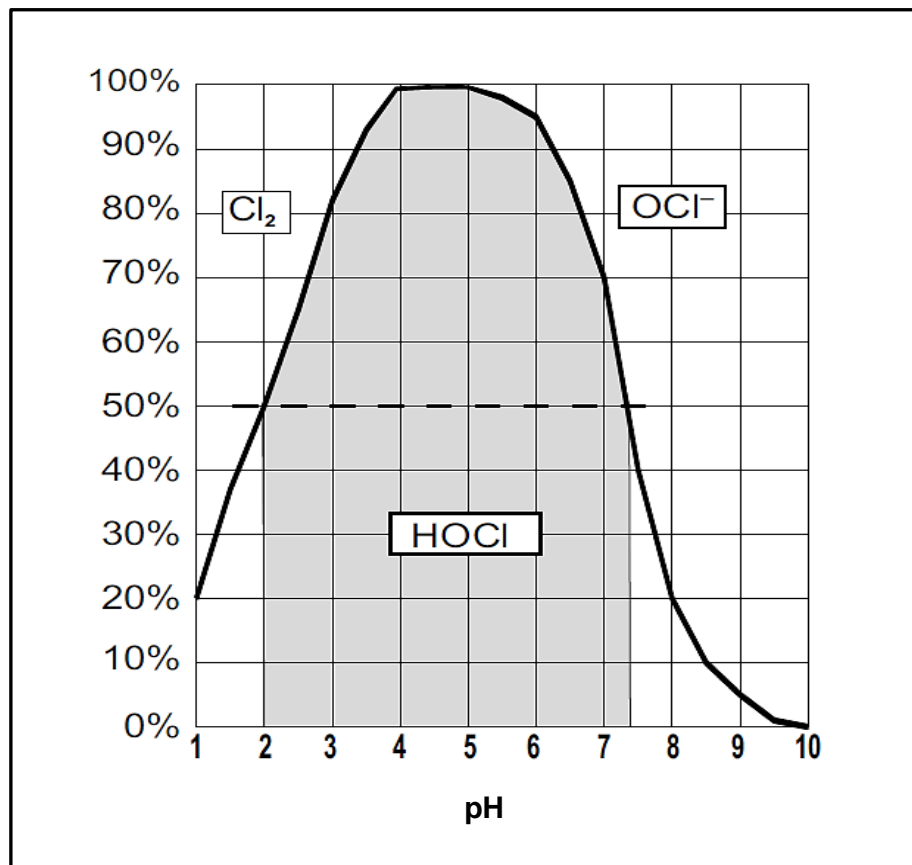
Figura A2.1 Comportamiento catalítico del cobre en la oxidación con peróxido

Anexo N°3: Formas de cloro libre en el agua.

El cloro libre se define como la concentración o el residuo de cloro en agua bajo la presencia de cloro gas disuelto (Cl_2), ácido hipocloroso (HOCl), y/o ion hipoclorito (OCl^-). Las tres formas conviven bajo equilibrio como se muestra en la figura A3.1.

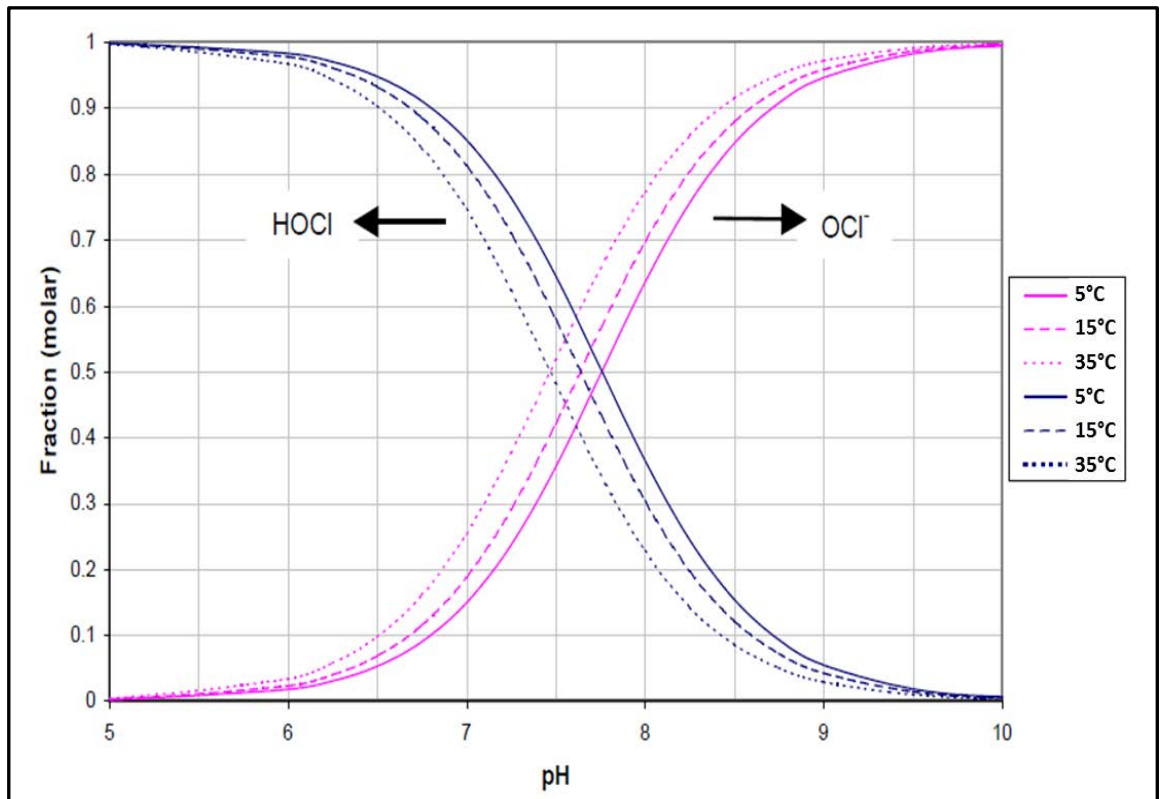


Las proporciones relativas están determinadas por el pH y la temperatura.



Fuente: Edstrom Industries, Inc.

Figura A3.1 Efecto del pH en la formación de compuesto del cloro libre



Fuente: Environmental Protection Agency 2011

Figura A3.2 Efecto del pH y la temperatura en la formación de ácido hipocloroso y el ion hipoclorito.

Anexo N°4: Tiempo de vida del oxígeno Singlet en diferentes solventes

En oxígeno Singlet al ser un estado excitado tiende a estabilizarse a oxígeno molecular en la siguiente tabla se muestra el tiempo de vida del oxígeno Singlet antes de pasar a oxígeno molecular.

Tabla A4.1 Tiempo de vida del oxígeno Singlet en varios solventes

Solvente	Tiempo de vida(s)
CCl₄	2.6E-03
CHCl₃	2.5E-04
CDCl₃	8.4E-04
CHBr₃	1.7E-04
C₅H₁₂	2.2E-05
C₆H₁₄	3.0E-05
C₇H₁₆	2.8E-05
C₂H₅OH	9.7E-06
H₂O	2.0E-07
D₂O	2.0E-04
C₆H₈	3.0E-03