UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA MINERA

Y METALURGICA

IMPLEMENTACIÓN DE PROCESOS DE DESTRUCCIÓN DE CIANURO CON SULFATO FERROSO Y PEROXIDO DE HIDROGENO

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO METALURGISTA

PRESENTADO POR:

OSCAR ABEL MAMANI ENDARA

PROMOCION 2005-I

LIMA – PERU

2007

INDICE GENERAL

PROLOGO

CAPITULO 1 GENERALIDADES……12

1.1 OBJETIVO DE LA TESIS……12

1.2 USOS DEL CIANURO EN EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ORO……13

CAPITULO 2 QUIMICA DE LAS DISOLUCIONES DE CIANURO Y DE LOS COMPLEJOS DE CIANURO CON METALES……..18

2.1 QUÍMICA DEL CIANURO LIBRE……18

2.2 QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS CIANURADOS SIMPLES.……20

2.3 QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS CIANURADOS DÉBILES Y MODERADAMENTE FUERTES……21

2.4 QUÍMICA DE LAS DISOLUCIONES DE HIERRO……...23

2.5 QUÍMICA DE OTROS DERIVADOS Y COMPUESTOS DEL CIANURO…31

2.5.1 Tiocianato……31

2.5.2 Cianato y Amoniaco……...32

2.6 GEOQUÍMICA DEL CIANURO……33

2.6.1 Relaves en superficie: Degradación natural del cianuro……..36

2.6.2 Geoquímica del cianuro en los relaves..……38

CAPITULO 3 TRATAMIENTOS DE EFLUENTES CON CONTENIDO DE CIANURO Y METALES…….....40

3.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN CON PERÓXIDO DE HIDROGENO Y SULFATO DE COBRE COMO CATALIZADOR……..……...41

3.1.1 Química del proceso……..41

3.1.2 Termodinámica del proceso…….42

3.1.3 Cinética del proceso……..44

3.2 PROCESO DE DEGRADACION DE CIANURO CON SULFATO FERROSO…….45

3.2.1 Química del proceso……..45

3.2.2 Termodinámica del proceso…….46

3.3 PROCESO DE ADSORCION MEDIANTE CARBON ACTIVADO……49

3.4 PROCESO DE CLORACION ALCALINA……..50

3.5 ELIMINACIÓN DE ARSENICO DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS……53

CAPITULO 4 TRABAJO EXPERIMENTAL……55

4.1 OBJETIVO……..55

4.2 PLAN DE INVESTIGACION……55

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL……56

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS SOLUCIONES……60

4.5 DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN……62

4.5.1 Degradación de la solución Nº1…..……..63

1) Oxidación con Peróxido de Hidrógeno……63

1.1) Evaluación de la concentración de cobre en el proceso…….63

1.2) Evaluación del pH……..64

1.3) Evaluación de la concentración de peróxido de hidrógeno…….66

2) Proceso con Carbón Activado…….....71

2.1) Evaluación de la adición de Cobre.……71

2.2) Evaluación de la agitación en el proceso de adsorción……...72

3) Oxidación con Hipoclorito de Sodio (Solución Nº1)……75

4) Prueba de precipitación con cal (Solución Nº1)……..79

5) Cálculos de parámetros cinéticos: Oxidación con H_2O_2 + Cu…..…….80

4.5.2 Degradación de la solución Nº2…..…….....85

1) Degradación de cianuro con peróxido de hidrógeno……..……85

2) Degradación de cianuro con Sulfato Ferroso……..88

2.1) Evaluación del proceso para la solución Nº2……88

3) Tratamiento de la solución Nº2 con procesos secuenciales…….....92

3.1) Evaluación de las variables en la primera etapa: $FeSO_4$…..……..95

3.2) Evaluación de las variables en la segunda etapa: H_2O_2……102

3.3) Evaluación de las variables en la tercera etapa: carbón activado..…104

4) Prueba a escala industrial (1era Etapa: Sulfato Ferroso)……106

4.5.3 Tratamiento de la solución Nº2……..……..108

1) Velocidad de sedimentación y volumen de lodos…..……108

2) Pruebas en operación de planta de tratamiento de metales…..……..109

4.6 DISCUSION DE RESULTADOS……..110

4.6.1 Proceso con peroxido de hidrógeno y sulfato de cobre como catalizador……..……...110

- Efecto de la relación H_2O_2:CN……110

- Efecto del pH……..113
- Efecto de la concentración de cobre……..113

4.6.2 Proceso de oxidación con Hipoclorito de Sodio……114

- Efecto de la concentración de Hipoclorito…….114
- Efecto del pH……..115

4.6.3 Proceso con Sulfato Ferroso……117

- Efecto de la relación Fe:CN…….117
- Efecto del pH……..117
- Efecto de la adición de H_2O_2…..……..118
- Efecto de la adición de Cobre……..118
- Estabilidad de los precipitados……119

4.6.4 Proceso de Adsorción con Carbón Activado……..……..121

- Efecto de la adición de cobre……..121
- Alcances de la degradación de cianuro y metales con Carbón Activado…….……..122

4.6.5 Análisis de la remoción de Metales Sulfato Ferroso……..……...124

- Química del Arsénico en soluciones……...124
- Medio de adsorción (FeOOH)……..126
- Punto cero de carga (FeOOH)……127
- Remoción de metales pesados……128

4.6.6 Alcances de la degradación de cianuro y metales por procesos combinados……..……130

4.7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES…….132

CAPITULO 5 EVALUACION INDUSTRIAL……..136

5.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LOS PROCESOS SELECCIONADOS……...136

5.2 DISEÑO DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE SOLUCIONES CIANURADAS……137

5.2.1 Datos de laboratorio necesarios para el diseño……..139

- Tiempo de reacción y número de reactores……139
- Velocidad de sedimentación y volumen de lodos ……..149

5.2.2 Dimensionamiento de reactores y equipos necesarios……151

5.2.3 Dimensionamiento de una poza de disposición de lodos producidos por el proceso con sulfato Ferroso……..155

5.3 BALANCE DE MATERIA……157

5.4 ASPECTOS INDUSTRIALES……158

5.4.1 Potencia de los motores……..158

5.4.2 Energía hidráulica……158

5.4.3 Materiales……..159

5.4.4 Cálculo de flujo en exceso……..159

CAPITULO 6 EVALUACIÓN ECONÓMICA……160

6.1 COSTO DE OPERACIÓN…..……160

6.2 COSTO DE ENERGETICO……...161

6.3 COSTO TOTAL DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO……..162

CONCLUSIONES RECOMENDACIONES……163

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS……166

INDICE DE FIGURAS

Pag.

Figura 2.1 Relación entre el HCN y CN en función del pH……19

Figura 2.2 Esquema de interrelaciones de química de cianuros…….34

Figura 2.3 Concentración de CNT, SCN y CNO en balsa de superficie en relación a la profundidad…….37

Figura 3.1 Diagrama Eh-pH para el sistema CN-H_2O a 25ºC……..43

Figura 3.2 Cinética de oxidación de cianuro libre con peroxido de hidrógeno usando y no usando catalizador de Cu (pH:10.5 y 25ºC)…..…….....44

Figura 3.3 Diagrama de potencial para el sistema Fe-CN-H_2O a 25ºC……..47

Figura 3.4 Punto cero de carga para el Hidróxido Férrico……54

Figura 4.1 Diagrama de flujo (Disposición actual de las soluciones)……..59

Figura 4.2 Evaluación del pH para el proceso con peróxido de Hidrógeno Solución Nº 1……66

Figura 4.3 Degradación de Cianuro libre para el proceso con peróxido de hidrógeno para diferentes concentraciones (Solución Nº 1) ……69

Figura 4.4 Degradación de cianuro total para el proceso con peróxido de hidrógeno para diferentes concentraciones (Solución Nº 1) ……70

Figura 4.5 Cinética de absorción de cianuro con carbón activado para la solución Nº1……74

Figura 4.6 Adsorción de metales con carbón activado por agitación para una solución con contenido de cianuro (solución Nº 1) ……74

Figura 4.7 Degradación de cianuro libre para la Solución Nº 1 (Cloración Alcalina vs Peróxido de hidrógeno……...78

Figura 4.8 Modelo cinético de segundo orden para el proceso peróxido de hidrógeno…….84

Figura 4.9 Degradación de cianuro libre con el Proceso de Sulfato Ferroso en función del pH para la solución Nº 2…….91

Figura 4.10 Degradación de cianuro libre vs tiempo del Proceso de Sulfato Ferroso solución Nº 2……101

Figura 4.11 Efecto de la relación H_2O_2/CN en la degradación de cianuro libre……..111

Figura 4.12 Efecto de la relación H_2O_2/CN en la degradación de cianuro total……..112

Figura 4.13 Hipoclorito vs peroxido de hidrogeno en la degradación de cianuro.....116

Figura 4.14 Efecto del pH en las especies en solución en el proceso con Sulfato Ferroso (Adams 1992)……..116

Figura 4.15 Efecto de la relación Fe/CN en el proceso con sulfato ferroso….120

Figura 4.16 Cinética de adsorción de metales con carbón a partir de una solución cianurada…….122

Figura 4.17 Efecto de la agitación en la adsorción de cianuro con carbón activado……123

Figura 4.18 Diagrama de Pourbaix para el sistema As-H2O a 25ºC……125

Figura 4.19 Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H2O a 25ºC……126

Figura 4.20 Punto cero de carga de medios adsorventes (FeOOH)……128

Figura 4.21 Adsorción de metales pesados por FeOOH ……129

Figura 4.22 Curvas resumen de destrucción de cianuro y eliminación de metales de la solución Nº 1……..130

Figura 4.23 Curvas resumen de destrucción de cianuro y eliminación de metales de la solución Nº 2……..131
Figura 5.1 Diagrama de procesos para el tratamiento de las soluciones en estudio…….136
Figura 5.2 Cálculo gráfico para el tiempo de residencia para un reactor…….143
Figura 5.3 Cálculo gráfico para el tiempo de residencia para dos reactores continuos en serie……..145
Figura 5.4 Velocidad de sedimentación de lodos producidos en el proceso sulfato ferroso…….154
Figura 5.5 Balance de masa en el diseño seleccionado…….157

PROLOGO

El creciente conocimiento de los efectos ambientales relacionados con la cianuración ha determinado un crecimiento en la responsabilidad ambiental tanto por parte de las empresas privadas como por parte del estado en lo que llamamos “conciencia ambiental”. Esto conllevó a que las unidades mineras elaboren una evaluación ambiental, en donde incluyen aspectos: medio ambientales, sociales y económicos, desde la etapa de inicio del proyecto.

Para desarrollar y diseñar las posibles alternativas viables de tratamiento de agua residual, es preciso combinar los datos de composición química, análisis y toxicidad de las soluciones procedentes de los procesos de cianuración. Hay muchas variantes de tratamiento pero ninguna es aplicable en todos los casos. La elección del sistema de depuración conveniente exige el conocimiento de los factores ante indicados y viene determinada por las características peculiares de cada explotación minera en particular.

La primera parte de este estudio comprende el estudio para la selección del proceso de destrucción de cianuro y metales tóxicos .

La segunda parte de la investigación se enfoca en el diseño de una planta de tratamiento continuo de cianuro por el método de oxidación con peróxido de hidrógeno y el diseño de una planta de tratamiento periódico y/o por motivos de emergencia de cianuro y metales con procesos secuenciales

(sulfato ferroso $\rightarrow$ peróxido de hidrógeno $\rightarrow$ carbón activado) con las consideraciones técnicas y económicas.

Espero que este trabajo otorgue una alternativa para el tratamiento de efluentes provenientes de los procesos de cianuración.

OSCAR MAMANI E.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1 OBJETIVOS DE LA TESIS

- Encontrar el(los) proceso(s) para el tratamiento de las soluciones en estudio (dos soluciones con contenido de cianuro y metales), que sean viables y económicamente factibles y que logren detoxificar las soluciones (Debajo de los límites permisibles dictadas por el MEM)

- Diseñar una planta de tratamiento para las soluciones con contenido de cianuro y metales (dos soluciones en estudio: una de las soluciones en forma continua y la otra en forma periódica ó por eventos especiales).

- Presentar los cambios necesarios de la planta actual de tratamiento de metales pesados para la implementación de la planta de tratamiento de cianuro a fin de aprovechar los recursos actualmente disponibles.

1.2 USOS DEL CIANURO EN EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ORO

El proceso de cianuración para extraer el oro de sus minerales viene empleándose hace casi un siglo, desde que en 1998 se utilizó por primera vez en Nueva Zelanda y en Africa.

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

$$(1.1)\quad 2Au + 4NaCN + 2H_2O + O_2 = 2NaAu(CN)_2 + 2NaOH + H_2O_2$$

$$(1.2)\quad 2Au + 4NaCN + H_2O_2 = 2NaAu(CN)_2 + NaOH$$

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

$$(1.3)\quad 4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4NaAu(CN)_2 + 2NaOH$$

Pueden utilizarse disoluciones de cianuro relativamente bajas debido al fuerte complejo formado entre el cianuro y el oro. En ausencia de otros cianuros metálicos complejos, una disolución de cianuro 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.

La reacción con la plata metálica es análoga. Sin embargo el cianuro complejo de la plata es mas débil que el cianuro de oro y para disolverla deben emplearse disoluciones de cianuro más concentradas o tiempos de contacto más largos. A igualdad de las de las condiciones, la disolución de un contenido equivalente de plata en el mineral requiere aproximadamente 10 veces la

proporción de cianuro necesaria para la extracción de oro. En estas condiciones el oro puede disolverse dos veces mas deprisa que la plata. Las aleaciones de estos dos metales preciosos se disuelven a velocidades intermedias. La necesidad de condiciones mas agresivas cuando hay plata en presencia, puede favorecer el ataque sobre otros minerales metálicos presentes en la mena, lo que lleva a aumentar el consumo de cianuro, a disminuir la selectividad y aumentar las concentraciones en metales en disolución. Las elevadas concentraciones de cianuro y de cianuros metálicos en la disolución aumentan la complejidad y el coste de tratamiento. Durante la fase de diseño preliminar de un circuito metalúrgico debe realizarse una evaluación económica del defecto del aumento del consumo del cianuro y de la recuperación de la plata sobre las eventuales características del agua residual y sobre las condiciones de su tratamiento.

A pesar de la relativa especificidad de la reacción de 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. La tabla 1.1 presenta varios de estos componentes. Las reacciones con minerales ferríferos, es decir pirita y pirrotita, son de gran importancia en muchos casos, ya que estos minerales figuran entre los más consumidores de cianuro de una mena de oro.

TABLA 1.1 Minerales Asociados con el Oro en las Menas Sulfuradas

Fuente: Scott e Ingles, 1987

Elemento		Sulfuros	Arseniuros	Antimoniuros Seleniuros	Telururos
Hierro		FeS pirrotina FeS_2 pirita/ marcasita	FeAsS mispíquel		
Cobalto			CoAsS cobaltita		
Níquel		$(Fe,Ni)_9S_8$ pentlandita			
Oro	Au oro nativo Au, Ag electrum			$AuSb_2$ aurostibina	$AuTe_2$ krennerita/ calaverita
Plata Ag	plata nativa Au, Ag electrum	Ag_2S argentita (Pb,Ag)S galena argentífera	Ag_3AsS_3 prustita $(Cu,Fe,Ag)As_4S_{13}$ tenantita argentífera	Ag_3SbS_3 Ag_2Se pirargirita naumanita $(Cu,Fe,Ag)Sb4S_{13}$ tetraedrita argentífera	Ag_2Te hessita
Mercurio		HgS cinabrio			
Cobre	Cu cobre nativo	Cu_2S calcocita CuS covelina Cu_5FeS_4 bornita $CuFeS_2$ calcopirita	Cu_3AsS_4 enargita $(Cu,Fe)As_4S_{13}$ tenantita	$(Cu,Fe)Sb_4S_{13}$ tetraedrita	
Plomo		PbS galena			
Cinc		ZnS blenda			
Carbono	C grafito carbono amorfo				
Arsénico		AsS rejalgar As_2S_3 oropimente			
Antimonio		Sb_2S_3 estibina			
Bismuto	Bi bismuto nativo	Bi_2S_3 bismutita			Bi_2Te_2S tetradimita

Cuando la mena se trata directamente con disoluciones 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 pirrotita.

La formación del ión de ferrocianuro, $Fe(CN)_6^{4-}$, es frecuentemente motivo de perturbación desde los puntos de vista operacional y ambiental. Se forma con relativa rapidez en condiciones de baja alcalinidad y escasa aireación, sobretodo si la preoxidación de la mena a dado la presencia de ión ferroso. Esta se debe en parte a una caída

CAPÍTULO 2

QUIMICA DE LAS DISOLUCIONES DE CIANURO Y DE LOS COMPLEJOS DE CIANURO CON METALES

2.1 QUIMICA DEL 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 y complejos. Por consiguiente el término cianuro libre se limita a dos especies , el ión cianuro (CN^-) y el ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno (HCN). La proporción relativa de estas dos formas depende del pH del sistema. La reacción entre el ión cianuro y el agua se expresa con la siguiente ecuación:

$$CN^- + HOH = HCN + OH^- \qquad (2.1)$$

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:

$$Ka = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 2.03x10^{-10};\ pKa = 9.31(a\ \ 20^oC) \qquad (2.2)$$

La figura (2.1) y la tabla (2.1) presentan esta relación en forma gráfica y en forma numérica.

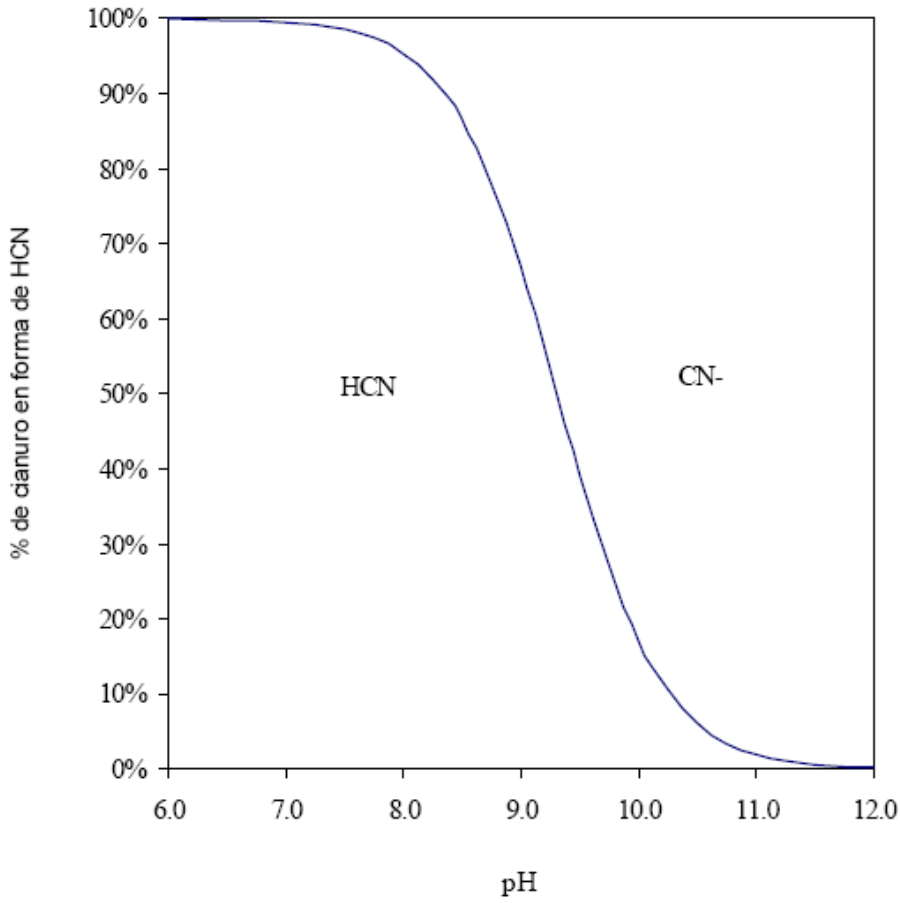


Figura 2.1 Relación entre HCN y CN- en función del pH

Tabla 2.1 Concentraciones Relativas de ácido cianhídrico e Ion cianuro en una disolución molar 10^{-04} en función del pH

Cianuro Total (en CN^-,mg/l)	pH	Ion Cianuro (en CN^-,mg/l)	Acido Cianhídrico (en CN^-, mg/l)
"	6	0.002	2.598
"	6.6	0.007	2.593
"	7	0.02	2.58
"	7.5	0.06	2.54
"	7.8	0.11	2.49
"	8	0.17	2.53
"	9	1.09	1.51
"	10	2.28	0.32
"	11	2.56	0.04

2.2 QUIMICA DE COMPUESTOS CIANURADOS SIMPLES

Los cianuros simples pueden definirse como sales del ácido cianhídrico (por ejemplo KCN y NaCN), que se disuelven completamente en disolución acuosa produciendo cationes libres y el anión cianuro:

$$NaCN = Na^+ + CN^- \quad (2.3)$$

$$Ca(CN)_2 = Ca^{+2} + 2CN^- \quad (2.4)$$

El CN- reacciona después con el 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.

$$CN^- + H_2O = HCN + OH^- \quad (2.5)$$

Los cianuros simples son eléctricamente neutros(las cargas positivas del ión 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 y el ión metálico.

2.3 QUIMICA DE LOS COMPLEJOS CIANURADOS DEBILES Y MODERADAMENTE FUERTES

Entre estos compuestos figuran en primer lugar los cianuros complejos con cadmio, cobre, niquel, plata y cinc. Estos compuestos se forman de manera 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 metal de que se trate, siendo el cinc y el cadmio los que forman los complejos más débiles. En la tabla 2.2 se presentan las constantes de disociación y el orden de estabilidad de los complejos metálicos.

Las velocidades de disociación química y de separación de cianuro libre depende 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 del cianuro libre mediante fotólisis es más acusada para los complejos de cianuro de hierro. La tabla 2.3 da a conocer las

concentraciones de cianuro complejos disueltos en agua, con un pH de 7 y una temperatura de 25ºC (Caruso, 1975). 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 del 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.

Tabla 2.2 Iones complejos de cianuros metálicos en orden decreciente de estabilidad en el agua

ombre	Formula	Constante de disociación
Hexacianoferrato (III) o ferricianuro	$[Fe(CN)_6^{-3}]$	1.0×10^{-52}
Hexacianoferrato (II) o ferrocianuro	$[Fe(CN)_6^{-4}]$	1.0×10^{-47}
Tetracianomercurato (II)	$[Hg(CN)_4^{-2}]$	4.0×10^{-42}
Tricianocuprato (I)	$[Cu(CN)_3^{-2}]$	5.0×10^{-28}
Tetracianoniquelato (II)	$[Ni(CN)_4^{-2}]$	1.0×10^{-22}
Dicianoargentato (II)	$[Ag(CN)_2^{-1}]$	1.0×10^{-21}
Tetracianocadmiato (II)	$[Cd(CN)_4^{-2}]$	1.4×10^{-17}
Tetracianocincato (II)	$[Zn(CN)_4^{-2}]$	1.3×10^{-17}

Tabla 2.3 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

Notas:

(1) Cifras en mg/l

(2) Contenidos de cianuro libre calculados con pH=7 y 25ºC

(3) Los cálculos indican que con esta dilución los dos complejos están completamente ionizados

(3) Los cálculos indican que con esta dilución los dos complejos están completamente ionizados

2.4 QUIMICA DE LAS DISOLUCIONES DE CIANURO DE HIERRO

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 embrago 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 las tablas 2.3 y 2.4 (Huiatt y otros, 1982) se presenta una recopilación de solubilidades de varios cianuros complejos de hierro.

Tabla 2.3 Solubilidad de ferrocianuros y ferricianuros

Nombre	Formula	Solubilidad g/l (TºC)
Ferricianuro amónico	$(NH_4)_3Fe(CN)_6$	Muy soluble
Ferrocianuro amónico	$(NH_4)_3Fe(CN)_6$, $3H_2O$	Soluble
Ferrocianuro de bario	$Ba_2Fe(CN)_6$, $6H_2O$	1.7 g (15º)
Ferrocianuro de cadmio	$Cd_2Fe(CN)_6$, XH_2O	Insoluble
Ferrocianuro de calcio	$Ca_2Fe(CN)_6$, $12H_2O$	868 g (25º)
Ferrocianuro de cobalto	$Co_2Fe(CN)_6$, XH_2O	Insoluble
Ferricianuro de cobre (I)	$Cu_3Fe(CN)_6$	Insoluble
Ferricianuro de cobre (II)	$Cu_3(Fe(CN)_6)_2$, $14H_2O$	Insoluble
Ferrocianuro de cobre (II)	$Cu_2Fe(CN)_6$, XH_2O	Insoluble
Ferricianuro de hierro (II)	$Fe_3(Fe(CN)_6)_2$	Insoluble
Ferricianuro de hierro (III)	$FeFe(CN)_6$	-
Ferrocianuro de hierro (II)	$Fe_2Fe(CN)_6$	Insoluble
Ferrocianuro de hierro (III)	$Fe_4(Fe(CN)_6)_3$	Insoluble
Ferricianuro de plomo	$Pb_3(Fe(CN)_6)_2$, $5H_2O$	Ligeramente soluble
Ferrocianuro de magnesio	$Mg_2Fe(CN)_6$, $12H_2O$	330 g
Ferrocianuro de manganeso (II)	$Mn_2Fe(CN)_6$, $7H_2O$	Insoluble
Ferrocianuro de niquel	$Ni_2Fe(CN)_6$, XH_2O	Insoluble
Ferricianuro potásico	$K_3Fe(CN)_6$	330 g (4º)
Ferrocianuro potásico	$K_4Fe(CN)_6$, $3H_2O$	278 g (12º)
Ferricianuro de plata	$Ag_3Fe(CN)_6$	0.00066 (20º)
Ferrocianuro de plata	$Ag_4Fe(CN)_6$, H_2O	Insoluble
Ferricianuro sódico	$Na_3Fe(CN)_6$, H_2O	189 g (0º)
Ferrocianuro sódico	$Na_4Fe(CN)_6$, $10H_2O$	318.5 g (20º)
Ferrocianuro de estroncio	$Sr_2Fe(CN)_6$, $15H_2O$	500 g
Ferrocianuro de talio	$Tl_4Fe(CN)_6$, $2H_2O$	3.7 g (º8º)
Ferrocianuro deestaño (II)	$Sn_2Fe(CN)_6$	Insoluble
Ferrocianuro de estaño (IV)	$SnFe(CN)_6$	189 g (0º)
Ferrocianuro de cinc	$Zn_2Fe(CN)_6$	318.5 g (20º)

Tabla 2.4 Solubilidad de las sales de ferrocianuro y ferricianuro

Compuesto	Solubilidad g/l
$Fe_4(Fe(CN)_6)_3$	2.5×10^{-4}
$Zn_2Fe(CN)_6$	2.6×10^{-4}
$Zn_3(Fe(CN)_6)_2$	2.2×10^{-4}

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). Sin embargo los experimentos se referían a sistemas cerrados y a niveles de radiación ultravioleta muy altos en comparación con los sistemas naturales.

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.

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 2.5 (Hendrickson y Daignault, 1973).

Tabla 2.5 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

Tabla 2.6 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	Cinc
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

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 amoniaco 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.

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 2.6 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:

$$Fe(CN)_6^{-3} + e^- = Fe(CN)_6^{-4} \qquad (2.6)$$

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).

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 $Na_2S_2O_3$, el $Na_2S_2O_5$, 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.

2.5 QUIMICA DE OTROS DERIVADOS Y COMPUESTOS DE CIANURO

2.5.1 TIOCIANATO

La presencia de tiocianato (es decir SCN^-) en las disoluciones y efluentes de un proceso se debe a la reacción del cianuro con átomos de azufre inestable, bien durante la aireación previa o durante la lixiviación. El azufre inestable puede producirse por el ataque de la cal o el cianuro a la pirrotina, o formarse por oxidación, en el aire, de iones sulfuro liberados por disolución de minerales sulfurados metálicos fácilmente solubles. El ácido tiociánico tiene una constante de disociación de 0,14 y existe como anión para valores del pH superiores a 2,0.

El ion tiocianato y el cianuro se clasifican químicamente como seudohalógenos (es decir, tienen propiedades similares al cloruro, bromuro y yoduro), y pueden formar sales iónicas insolubles con plata, mercurio, plomo, cobre y cinc.

El tiocianato es química y biológicamente degradable, siendo los subproductos metabólicos el ion amonio, el carbonato y el sulfato. En ciertos casos el tiocianato es más fácilmente oxidable que el cianuro, por lo que su eliminación supone un consumo de oxidante que encarece el coste del tratamiento. Los principales efectos ambientales del tiocianato se deben a su toxicidad y a los productos que genera su descomposición (por ejemplo, amoniaco) que pueden ser tóxicos si están presentes en concentración suficiente.

2.5.2 CIANATO Y AMONIACO

Hay muchos oxidantes (cloro, ozono, oxígeno y peróxido de hidrógeno) que convierten el cianuro en cianato. El mecanismo para la disolución del oro implica la formación de peróxido de hidrógeno como parte de la reacción inicial y es posible que el cianato presente en las disoluciones de lixiviación por cianuro surja como resultado del ataque del peróxido al cianuro. Además, en condiciones ácidas el cianato se hidroliza lentamente a amoniaco y a carbonato.

A la temperatura normal el cianuro y el tiocianato reaccionan lentamente con agua para formar amoniaco, anión formiato o anión carbonato. La velocidad de reacción aumenta con la temperatura. El amoniaco se forma también directamente durante el tratamiento de agua residual y durante la extracción de oro.

El amoniaco libre forma complejos amínicos solubles con muchos metales pesados, entre los que figuran cobre, níquel, plata y cinc. La constante de hidrólisis para el equilibrio de amoniaco libre con ion amonio es 1,86 x 10^{-10} a 100 C (pKa = 9,73). Por consiguiente, la presencia de amoniaco en los efluentes puede inhibir la precipitación de estos metales a valores básicos de pH por encima de 9,0, que es el intervalo de pH escogido generalmente para precipitación de hidróxidos metálicos.

2.6 GEOQUIMICA 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 acuiferos. 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 disociable en ácido débil y cianuro libre) es necesario tener una idea de sus interrelaciones. La figura 2.2 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 disociable y de cianuro total. La figura 2.2 puede ampliarse para incluir la oxidación de CN^-/HCN a cianatos o tiocianatos, o cualquiera otra reacción. 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 análiticos efectivos que se utilizan día a día en la industria.

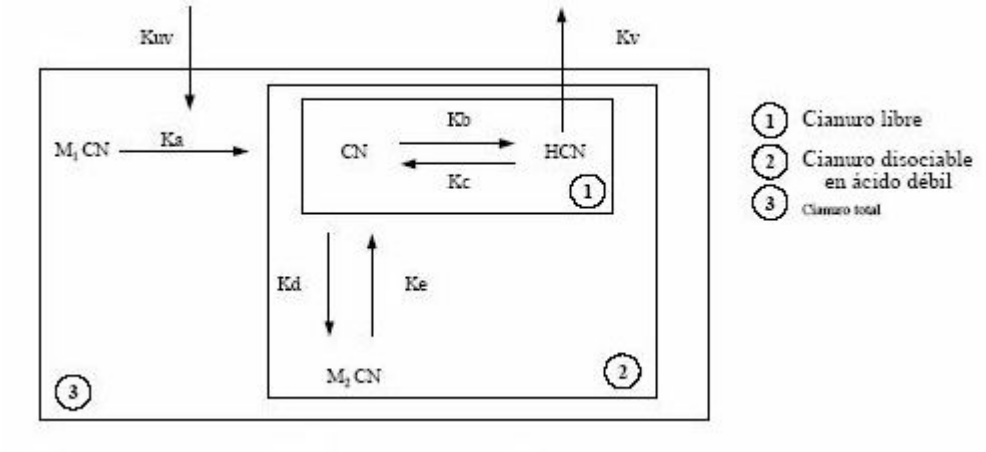


Figura 2.2 Esquema de interrelaciones de química de cianuros

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

$$HCN \rightarrow CN \rightarrow M_2CN \quad (2.7)$$

$$HCN + O_2 \text{ (+ catalizador)} \rightarrow 2HCNO \quad (2.8)$$

$$CN + O_2 \text{ (+ catalizador)} \rightarrow 2CNO \quad (2.9)$$

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

1. $\frac{\partial(\mathrm{MCN})}{\partial(\mathrm{t})} = -\mathrm{K}(\mathrm{MCN}) - \mathrm{Kuv}(\mathrm{MCN})$

donde la degradación por luz ultravioleta influye en la reacción

o bien -k, (MCN) donde la degradación por luz ultravioleta no influye en la reacción.

2. $\frac{\partial(\mathrm{FCN})}{\partial(\mathrm{t})} = \mathrm{K}(\mathrm{MCN}) + \mathrm{Kuv}(\mathrm{MCN}) - \frac{\mathrm{Kv}}{\mathrm{Z}}(\mathrm{HCN})$

donde Z está relacionada con el volumen y la superficie de volatilización de HCN y $\mathrm{Z} = \frac{\mathrm{V}(\mathrm{m}^3)}{\mathrm{A}(\mathrm{m}^2)}$

3. $\frac{\partial(\mathrm{TCN})}{\partial(\mathrm{t})} = \frac{\mathrm{Kv}}{\mathrm{Z}}(\mathrm{HCN})$

donde no hay degradación de MCN por luz ultravioleta

2.6.1RELAVES EN SUPERFICIE: DEGRADACIÓN NATURAL DEL CIANURO

El principal mecanismo de degradación natural del cianuro en relaves es la volatilización de HCN. El pH de la balsa se rebaja por la absorción natural de bióxido de carbono del aire y por la adición de agua de lluvia de bajo pH que está relativamente saturada de bióxido de carbono. Este descenso del pH determina un cambio en el equilibrio CN^-/HCN incrementando la volatilización de HCN.

Los datos presentados por Schmidt (1981) ilustran las pérdidas y la transformación de cianuro, relacionándolas con la profundidad del agua, la estación y la temperatura, para dos balsas en una mina situada en el norte de Canadá. La figura 2.3 demuestra lo siguiente:

- La descomposición de cianuro (total) es independiente de la profundidad de la balsa, aunque hay un ligero retraso en la balsa más profunda.
- Hay una transformación de cianuro a cianato seguida de la consiguiente pérdida de cianato del agua de la balsa.
- Hay un ligero incremento de tiocianato, seguido por una descomposición apreciable, particularmente en la balsa poco profunda.

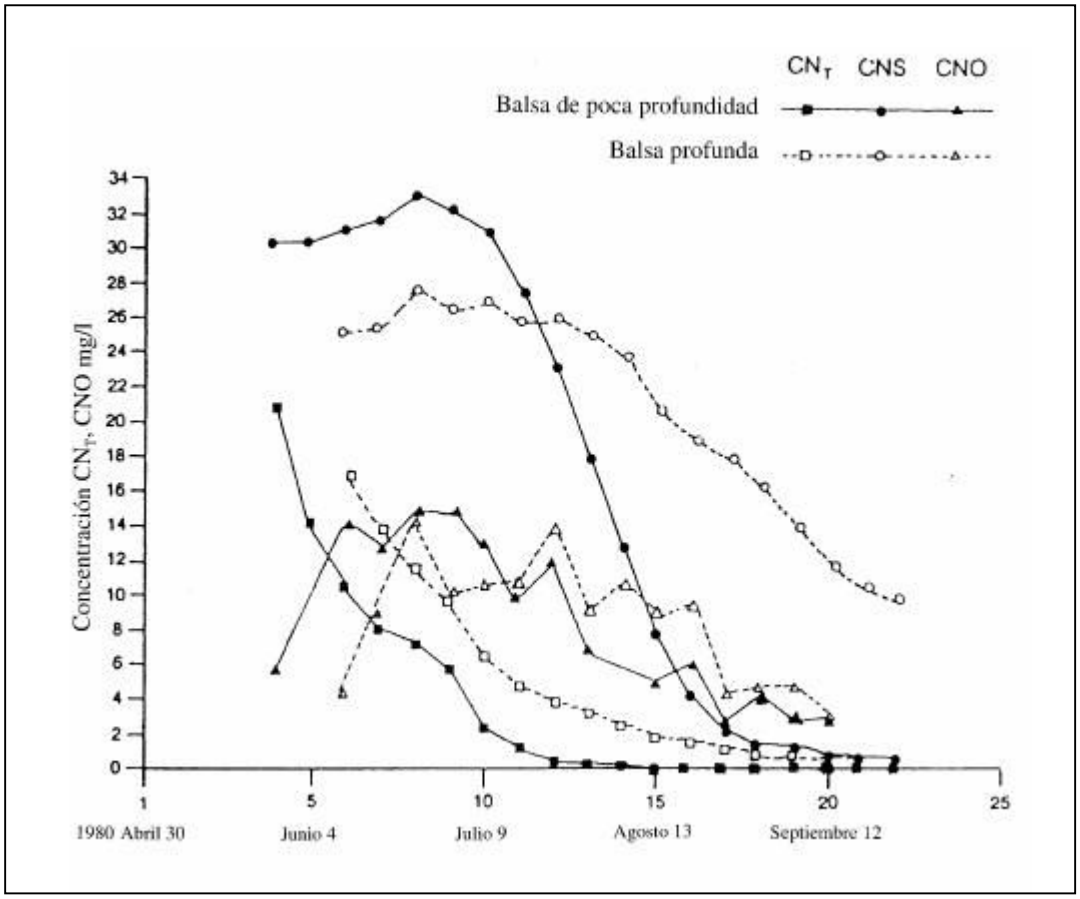


Figura 2.3 Concentración de CNT, CNS, CON en balsa de superficie en relación a la profundidad

A primera vista este trabajo parece estar en desacuerdo con los estudios hechos anteriormente por Dodge y Zabbon (1952), quienes encontraron que en disoluciones estancadas la volatilización del cianuro depende de la relación de la superficie de la disolución a la profundidad. Sin embargo, en las balsas hay un fenomeno de mezcla natural causado por corrientes de convección debidas a las diferencias de temperatura en la balsa según la profundidad y a las diferencias de temperatura entre el agua y el aire.

2.6.2 GEOQUÍMICA DE CIANURO EN LOS RELAVES

EFECTOS SUPERFICIALES EN LAS RELAVES

Normalmente el pH de estas disoluciones cuando salen del beneficio es de 10 o más. Sin embargo, a medida que las disoluciones “envejecen” en el embalse, el pH se va reduciendo debido al agua de lluvia y a la absorción de bióxido de carbono. A medida que se rebaja el pH, la concentración de HCN en la disolución de estériles aumenta y se produce su volatilización. Se ha comprobado en varios sistemas de relaves, en Sudafrica, que los efectos de superficie contribuyen en gran proporción a la pérdida de cianuro (Smith y otros, 1984). Sus datos demuestran que el cianuro va decreciendo desde las concentraciones de descarga de un lavadero convencional (donde no haya estériles de tratamiento por carbón en pulpa) de aproximadamente 20 mg/l de cianuro en la parte que flota sobre los estériles hasta menos de 2 mg/l en el agua intersticial de los estériles. Estos contenidos son corrientes. La descarga desde instalaciones CIP/

CAPÍTULO 3

TRATAMIENTOS DE EFLUENTES CON CONTENIDO DE CIANURO Y METALES

El desarrollo de un proceso viable para el tratamiento del agua residual exige el conocimiento pleno de los procesos metalúrgicos, de la geoquímica de los minerales, de la hidrología del lugar y de las posibles fuentes de agua residual y sus características. Cada una de las facetas de la explotación minera influye sobre la cantidad y calidad del agua residual producida y sobre la selección de las alternativas de tratamiento. El proceso o procesos elegidos deben ser lo bastante seguros y flexibles para mantener una calidad del efluente suficientemente alta a todo lo largo de la vida de la mina, y en algunos casos mucho después de terminarse la explotación minera.

En la preparación de nuevas explotaciones mineras, es esencial el prestar la debida atención a la gestión y tratamiento del agua residual desde el principio. El aplazar la atención al tratamiento del agua residual hasta etapas posteriores de la preparación de la mina puede dar lugar a aumentos importantes en el coste y a otros problemas ambientales.

3.1 PROCESOS DE OXIDACION CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y SULFATO DE COBRE COMO CATALIZADOR

3.1.1 QUÍMICA DEL PROCESO

La química del proceso puede ilustrarse con las siguientes reacciones:

$$CN^- + H_2O_2 + Cu = OCN^- + H_2O \quad (3.1)$$

$$M(CN)_4^{-2} + 4\ H_2O_2 + 2OH^- = M(OH)_{2\ (sólido)} + 4\ OCN^- + 4H_2O \quad (3.2)$$

$$2Cu^{++} + Fe(CN)_6^{-4} = Cu_2Fe(CN)_{6\ (sólido)} \quad (3.3)$$

$$OCN^- + 2H_2O = CO_3^{-2} + NH_4 \quad (3.4)$$

El peróxido de hidrógeno en presencia de cobre oxida el cianuro libre a cianato como se ve en la ecuación 3.1. El cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y cinc (las formas de cianuros metálicos complejos disociables 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 3.2. Los compuestos de cianuro ferroso se combinan con el cobre libre en disolución para formar un complejo insoluble representado en la ecuación 3.3.

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.

3.1.2 TERMODINAMICA DEL PROCESO

Como se mencionó anteriormente el peróxido de Hidrógeno oxida tanto al cianuro libre (CN-) como al cianuro disociable en ácido débil (CNW) mediante la reacción:

$$CN^- + H_2O_2 + Cu = OCN^- + H_2O$$

Como se ve en la Figura Nº 3.1, la termodinámica de la reacción cianuro cianato indica que a condiciones naturales sería el cianato el compuesto predominante. Sin embargo se ha comprobado que es difícil oxidar el cianuro a cianato en las condiciones ambientales normales. Se necesita un oxidante fuerte, como ozono, peróxido de hidrógeno o cloro para desencadenar esta reacción.

Además se ha comprobado que el proceso e destrucción de cianuro con peróxido de hidrógeno es gobernado por las reacciones químicas que ocurren en solución (reacciones homogéneas en estado acuoso : 6.5 a 28 Kcal/mol).

Asimismo que para acelerar esta oxidación son necesarias encimas bacterianas, iones de cobre o superficies catalíticas de bióxido de titanio, sulfuro de cinc o carbón.

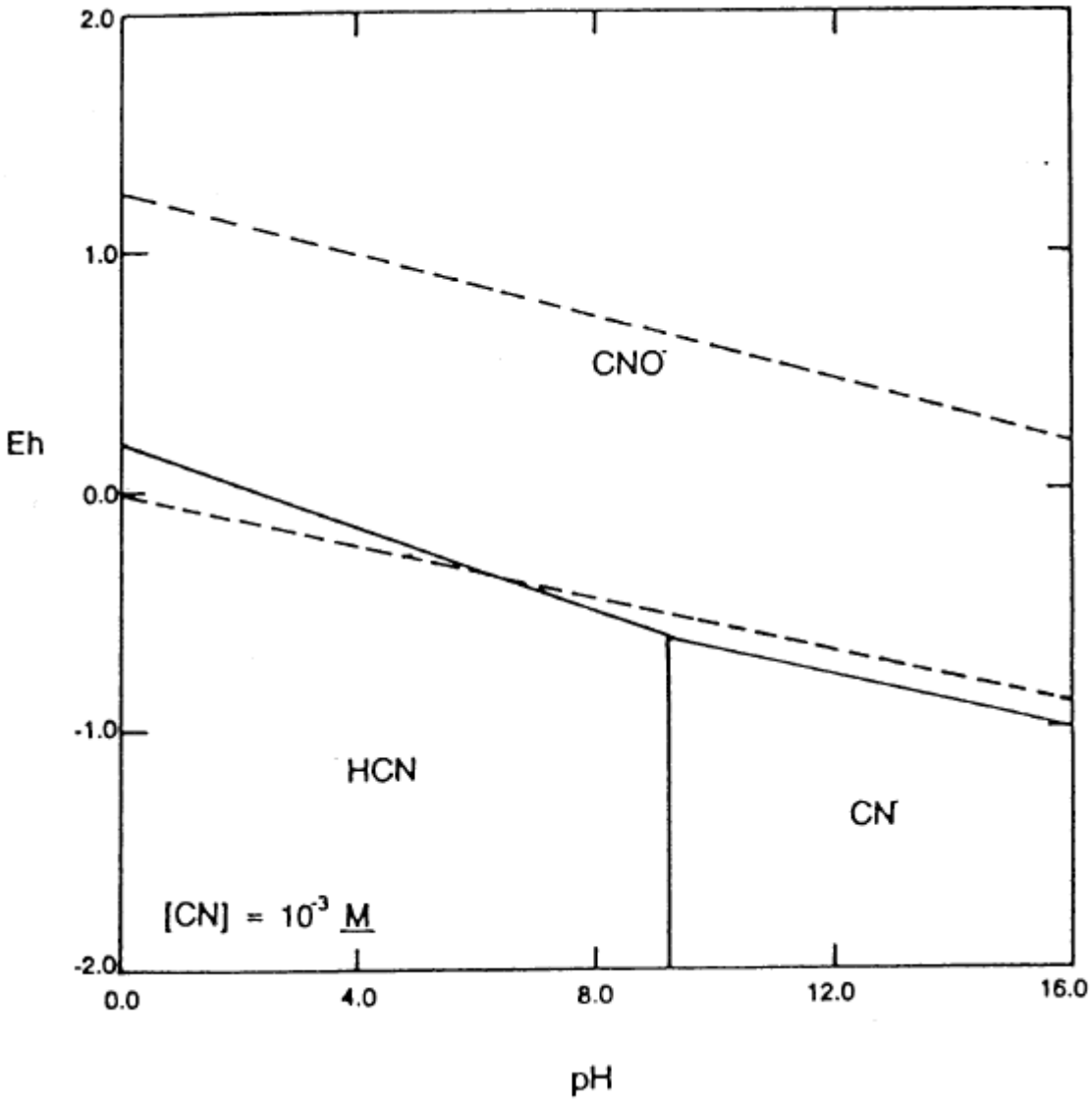


Figura 3.1 Diagrama Eh-pH para el sistema CN- H2O a 25ºC

3.1.3 CINETICA DEL PROCESO

La cinética del proceso de oxidación de cianuro a cianato por peróxido de hidrógeno se ve influenciada por la adición de iones cobre a la solución en concentraciones mínimas desde 10 mg/L, sin embargo algunos investigadores afirman que la adición depende de la concentración de cianuro presente en la solución.

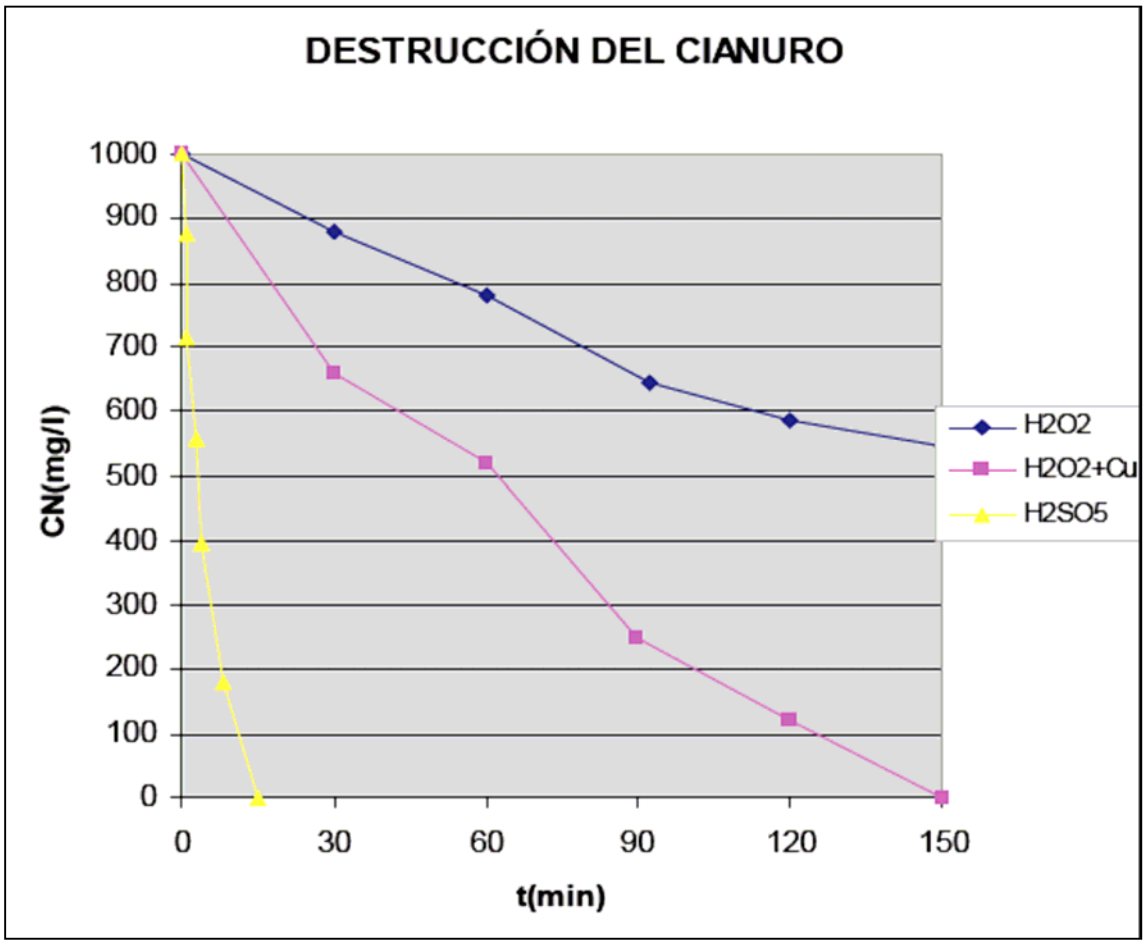


FIGURA Nº 3.2 Cinética de oxidación de cianuro libre por Peróxido de Hidrógeno usando y no usando catalizador de cobre (pH:10.5 y 25ºc).

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.

3.2 PROCESO DE DEGRADACION DE CIANURO CON SULFATO FERROSO

3.2.1 QUIMICA DEL PROCESO

Cuando se introduce un exceso de ión ferroso en una disolución de mina que contiene proporciones elevadas de cianuro libre, se forma complejo de cianuro ferroso. Este complejo es tan estable que no se acusa su presencia en ninguno de los ensayos cualitativos corrientes para los iones ferroso o cianuro libre. La adición de iones ferrosos a las disoluciones que contienen cianuro férrico genera un precipitado azul conocido como azul de Turnbull. Por otra parte, el ión férrico reacciona con iones cianuro ferroso para formar el conocido azul de Prusia insoluble. Las reacciones son como sigue:

$$Fe^{2+} + 6CN^{-} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} \quad (3.5)$$

$$2Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe_2Fe(CN)_6 \quad (3.6)$$

El producto de ferrocianuro ferroso blanco insoluble rápidamente adsorbe oxigeno desde el aire y lo vuelve azul profundo, con la formación de ferrocianuro férrico. El color azul vívido de estos compuestos es debido a una transición de transferencia de carga entre el $Fe(CN)_6^{4-}$ y los iones Fe^{+3}. El siguiente par redox nos podría representar la reacción:

$$3Fe_2Fe(CN)_6 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 (\downarrow) + 2Fe^{2+} + 4e^- \quad (3.7)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (3.8)$$

Sin embargo, la reacción probablemente no va a ser simple ya que hay una gama de productos de azul de Prusia dependiendo de las condiciones de la solución. Un compuesto tal es el denominado azul de Prusia soluble, $MFe[Fe(CN)_6]$ (M=K,Na), la cual forma una solución coloidal con el agua. Además de ello, la precipitación y oxidación de hidróxidos ferrosos son reacciones son reacciones que probablemente van a jugar un rol.

3.2.2 TERMODINAMICA DEL PROCESO

El diagrama potencial potencial – pH para el sistema Fe-CN-H_2O es mostrada en la figura Nº 3.3. La especie $Fe(CN)_6^{4-}$ es termodinámicamente inestable con respecto a oxidación dentro de la región de de estabilidad del agua, la cual es mostrada limitada por las líneas cortadas. El ión es también claramente inestable con respecto a cambios de pH. Investigadores reportan que la oxidación del ferrocianuro a ferricianuro, ocurren relativamente rápido en soluciones ácidas, particularmente después de exposición de luz o calor. En soluciones alcalinas, ferrocianuro también se vuelve inestable, debido a la

descomposición del complejo y la precipitación de $Fe_2O_3.nH_2O$, además mencionan que la región de estabilidad de ferrocianuro disminuye con una disminución en la concentración de CN^-.

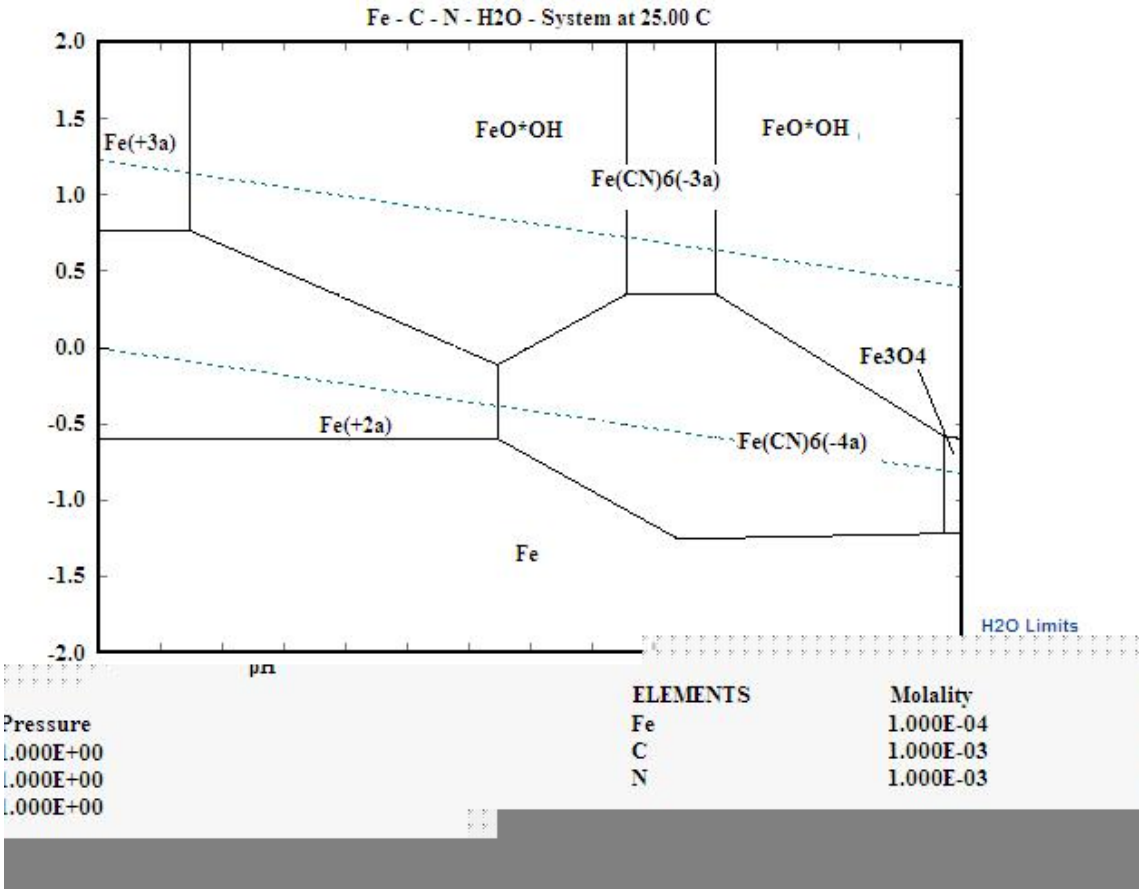


Figura 3.3 Diagrama de potencial para el sistema Fe-CN-H_2O a 25ºC

En general se añade el ión ferroso en cantidad suficiente para rebajar el pH de la disolución o pulpa hasta alrededor de 8,5 a fin de conseguir la precipitación máxima. El tiempo de reacción necesario para precipitar el cianuro libre en forma de complejo de hierro mixto varía entre unos 15 y 30 minutos. La disolución del cianuro de hierro precipitado para formar cianuro libre puede ocurrir, por ejemplo, si una disolución estéril recién tratada se

mezcla con estériles de elevado pH aumentando así el pH bruscamente hasta un valor de más de 8,5. Una vez que se han retirado los cianuros de hierro precipitados, hay que prestar atención a la estabilidad a largo plazo de los complejos. Cuando el cianuro libre se ha convertido en cianuro complejo de hierro estable, su velocidad de degradación se reduce apreciablemente, siendo necesarios periodos de tiempo más largos para llegar a contenidos aceptables.

Como se ha señalado ya, la conversión de cianuro libre en cianuro complejo de hierro estable hace aumentar espectacularmente el lapso de tiempo necesario para la degradación natural del cianuro. Hay otros dos inconvenientes derivados de este proceso. El primero es la acumulación de cianuro de hierro en cantidades y concentraciones suficientes para hacer de los sólidos o de los estériles un residuo peligroso.

En segundo lugar, los cianuros precipitados son de naturaleza ácida y pueden provocar la generación de agua ácida de mina si se evacúan junto con materiales capaces de formar ácidos (por ejemplo, sulfuros). Estos materiales suelen depositarse en presencia de cantidades elevadas de cal a fin de obtener un grado de basicidad que mantenga el pH por encima de 10,0. Este estado químico puede dar como resultado la resolubilización del cianuro precipitado. Por lo tanto, la aplicación de este proceso debe evaluarse por su compatibilidad con otros procesos.

3.3 PROCESO DE ADSORCION MEDIANTE CARBON ACTIVADO

El proceso consiste en la adición de iones metálicos, seguida de un periodo de formación de complejos y de la adsorción en una columna de carbón activado granular. El estudio fue muy completo y en él se investigó la regeneración y reutilización del carbón activado conjuntamente con la eliminación del cianuro. La regeneración del carbón se realizaba mediante un ciclo de lavado ácido empleando ácido sulfúrico. Utilizando columnas de adsorción y con un contenido de cianuro de cobre de 75 mg/l expresado en cianuro en el influente, se obtenían en el efluente concentraciones de cianuro de menos de 0,50 mg/l. Sin embargo, el coste inherente a la adquisición de carbón nuevo y su regeneración hacía el proceso inaplicable en la mayor parte de los casos en que había contenidos elevados de cianuro disociable en ácido débil.

Por otra parte, el uso de adsorción mediante carbón activado puede ser un proceso viable para eliminar contenidos traza de cianuro (<2,0 mg/l) y cobre, del agua de decantación después de la reducción mediante tratamiento o atenuación natural. Puede emplearse carbón nuevo y una vez agotado reciclarlo en un circuito de carbón en pulpa. Este procedimiento puede encontrar aplicación en algún caso específico cuando deban depurarse caudales pequeños del agua de proceso excedente, antes de la descarga. En muchos casos en que se utiliza carbón activado para recuperar oro residual de disoluciones de decantación, se ha observado la reducción de los contenidos de cianuro disociable en ácido débil y de metales.

3.4 PROCESO DE 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.

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:

$$NaCN + Cl_2 = CNCl + NaCl \quad (3.9)$$

$$NaCN + NaOCl + H_2O = CNCl + 2NaOH \quad (3.10)$$

$$NaCN + Ca(OCl)_2 + H_2O = 2CNCl + Ca(OH)_2 \quad (3.11)$$

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

$$CNCl + 2NaOH = NaCNO + NaCl + H_2O \quad (3.12)$$

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 amoniaco y carbonato, en presencia de cloro o hipoclorito con arreglo a la siguiente reacción:

$$2NaCNO + 4H_2O = (NH_4)_2CO_3 + Na_2CO_3 \quad (3.13)$$

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 amoniaco 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:

$$(NH_4)_2CO_3 + 3Cl_2 + 6NaOH + Na_2CO_3 = N_2 + 6NaCl + 2NaHCO_3 + 6H_2O \quad (3.14)$$

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:

$$2NaSCN + 8Cl_2 + 10Ca(OH)_2 = 2NaCNO + 2CaSO_4 + 8CaCl_2 + 10H_20 \quad (3.15)$$

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.

3.5 ELIMINACION DE ARSENICO DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS

Existen alrededor de 14 tecnologías para remover el arsénico del agua, con eficiencias que van desde 70 hasta 99%. Los métodos de coagulación-floculación y ablandamiento con cal son los más usados en grandes sistemas y no se emplean exclusivamente para remover el arsénico. En pequeños sistemas se aplica el intercambio iónico, alúmina activada, ósmosis inversa, nanofiltración y electrodiálisis inversa. Las tecnologías emergentes son las que emplean arena recubierta con óxidos de hierro, hidróxido férrico granular, empaques de hierro, hierro modificado con azufre, filtración con zeolita, adición de hierro con filtración directa y remoción convencional de hierro y manganeso. La eficiencia del proceso elegido depende de la concentración inicial, del estado de oxidación del arsénico y del pH.

PROCESO CON SULFATO FERROSO

El proceso con sulfato ferroso remueve tanto a los iones arsenato como arsenito, debido a la capacidad de adsorción que existe en el FeOOH e hidróxidos de Hierro formados a determinadas condiciones de potencial y pH.

Las especies de arsénico presentes de arsenito y arsenato se adhieren a la superficie de los óxidos de hierro formando flóculos que tienden fácilmente a precipitar.

Debido a que el tratamiento de arsénico suele ser posterior a una etapa previa de tratamiento por otros contaminantes, el pH de la solución determinará la concentración de especies de iones arsenito y arseniato presentes en la solución y que además determina la eficiencia de remoción de arsénico por este método.

En muchas plantas de tratamiento de Arsénico por este método va acompañado de un sistema de mejoramiento de floculación y adsorción por camas de materiales adsorventes a los flóculos de hierro otorgando de esta manera una solución libre de microflóculos de hierro, algunas otras optan por un agente coagulante como el $FeCl_3$.

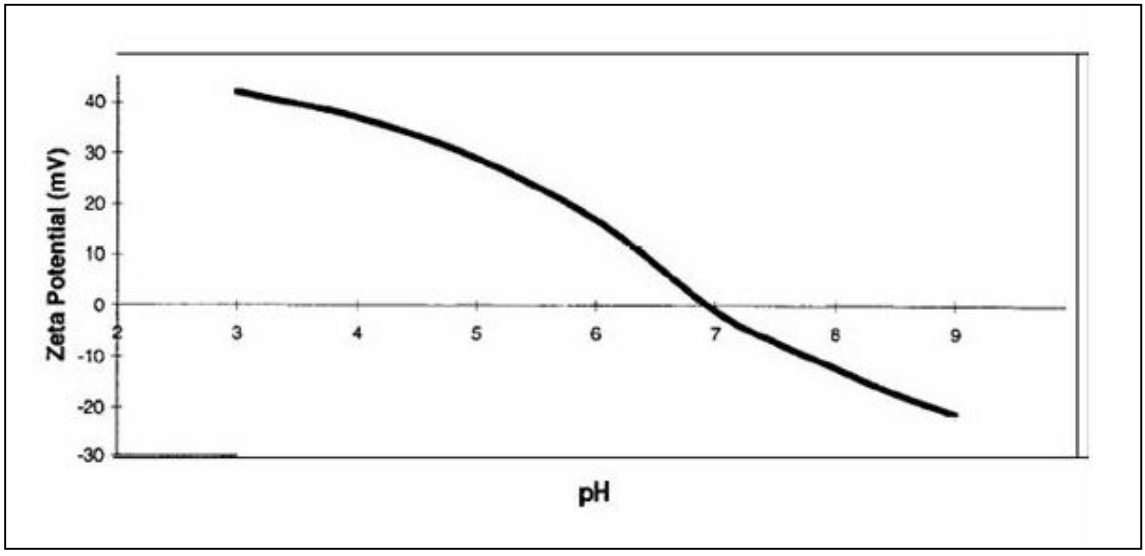


Figura Nº 3.4 Punto cero de carga para el Hidróxido Férrico

CAPÍTULO 4

TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1 OBJETIVO

- ✓ Encontrar un(os) proceso(s) viable(s) y económicamente factible para la degradación de cianuro y metales contaminantes de las distintas soluciones presentes en la unidad minera en estudio

- ✓ Estudiar los procesos seleccionados para el tratamiento: condiciones óptimas, estabilidad de los precipitados, elementos residuales por el tratamiento, etc.

4.2 PLAN DE INVESTIGACION

- ✓ Primero: se caracterizará las soluciones
- ✓ Segundo: tratarlas por los métodos:
- Peróxido de hidrógeno,
- Hipoclorito de Sodio,
- Carbón Activado
- Sulfato Ferroso,
- ✓ Tercero: con el o los métodos viables se buscaran las mejores condiciones para el tratamiento

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados fueron de vidrio y de plástico en volúmenes de capacidades de 1, 4.6, 18 y 22 litros dependiendo del número de pruebas secuenciales a estudiar y de la cantidad de solución necesaria para su análisis; en cuanto a los equipos utilizados fueron agitadores magnéticos y eléctricos.

El peróxido de hidrógeno utilizado fue el reciente obtenido de los recipientes de almacenamiento con una concentración de 50 % en peso. Los reactivos usados como sulfato ferroso octahidratado y sulfato de cobre pentahidratado comerciales con una pureza de 99.95% y fueron preparados en disoluciones para cada prueba para evitar la producción de precipitados.

Los reguladores de pH utilizados fueron: Cal viva, hidróxido de sodio y ácido clorhídrico (QP) comerciales.

Para las pruebas consecutivas se procedieron de la siguiente manera:

- Primero se realizaron las pruebas de Sulfato Ferroso a las condiciones determinadas para cada prueba,
- Segundo; después de transcurrido el tiempo necesario para la precipitación se traspasó la solución por decantación,
- Tercero; se procede con las condiciones del proceso con Peróxido de Hidrógeno a la solución decantada,

- Cuarto; se procede con el proceso de Adsorción de Carbón Activado a la solución tratada de la etapa anterior.

Para las pruebas con carbón activado se utilizó el carbón que se usa para la recuperación de oro de soluciones cianuradas (a base de cáscaras de nuez-Carbón D6-11) de una granulometría entre malla Nº 10 (2000 micras) y malla Nº 20 (850 micras), y se utilizaron mediante un sistema de agitación contínua (agitador magnético).

Para el análisis de cloro libre se determinaron por el método DPD cloro libre

Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio Químico de Planta de la unidad minera en estudio, por los métodos:

Para CNT:

- APHA-AWWA-WEF 4500-CN- C-F: 1998; 20th Ed. Total Cyanide after distillation. Cyanide-Cyanide-Selective
  Electrode Method

Para CN libre:

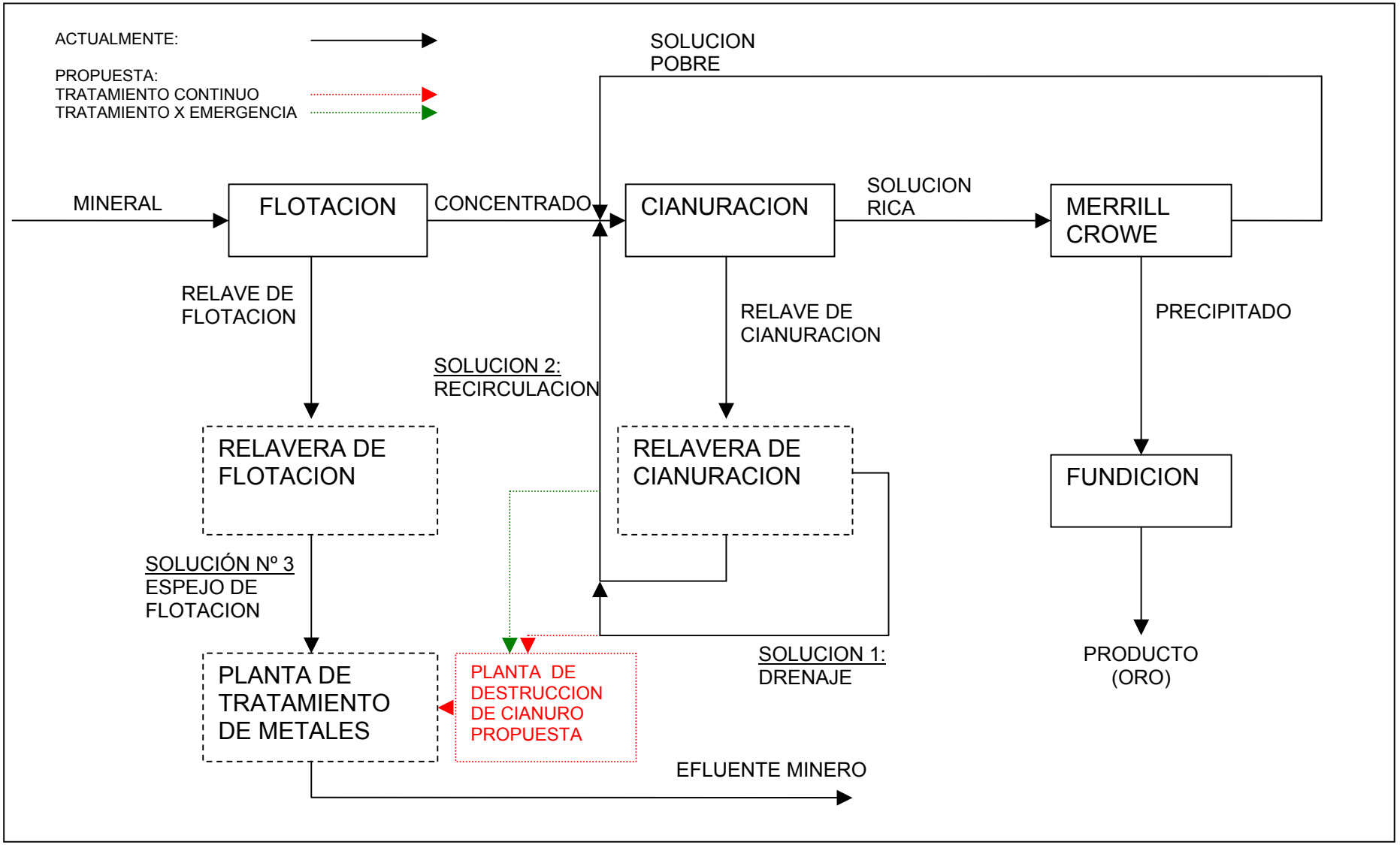
- APHA-AWWA-WEF 4500-CN-F:1998; 20th Ed. Cyanide-Selective Electrode Method

Para metales en soluciones:

- MN-ME-77 / 2000 Rev. 01 / SOLUCIONES:CONSTITUYENTES-ABSORCIÓN ATÓMICA

Los resultados del tratamiento de la solución Nº 2 por procesos secuenciales fueron analizados por el método colorimétrico (335.2 Cyanide, Total, Titrimetric, Spectrophotometric; “Methods for Chemical Analysis of Water and Waste; Document 20460; EPA 621-C-99-004, June 1999”)

FIGURA Nº 4.1 DIAGRAMA DE FLUJO (DISPOSICION ACTUAL DE LAS SOLUCIONES)



4.4 CARACTERIZACION DE SOLUCIONES

Se analizó 3 soluciones, que se muestran en la figura Nº 4.1 (disposición actual de las soluciones) que se convertirán en las soluciones en estudio y que constituyen el efluente minero.

Los análisis contemplan: Análisis de cianuro libre, total y análisis de metales por: Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, As y Sb (no se realizó análisis por otros elementos debido a que no representan concentraciones importantes (Fuente: Estudio mineralógico de la unidad minera.)

Es de anotar que no se realizó el análisis por cianuro wad; sin embargo se puede relacionar con los análisis de metales pesados Cu, Zn y Fe)

- **Solución 1 (**Observar la disposición de soluciones en la Fig. 4.1 **);**

pH	7.5 – 8.3
Conductividad (μs/cm)	580
Tº de solución (ºC)	10
Caudal (m^3/H)	6-7

Cianuro Total(ppm)	Cianuro libre(ppm)	As-mg/L	Cu-mg/L	Fe-mg/L	Mn-mg/L	Pb-mg/L	Sb-mg/L	Zn-mg/L
1.5 – 22 153*	0.2 –1.6 25*	0.01-0.9	2.67	0.57-2.2	1.62	0.01	0.33	2.32

(*): Valor de cianuro alcanzado por un evento de emergencia

- **Solución 2;**

pH	10.8 – 11
Conductividad μs/cm^2)	ND
Tº de solución (ºC)	10
Caudal (m3/H)	AD

Cianuro Total(ppm)	Cianuro Libre(ppm)	As	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
mg/L								
1310.17	172.97	128.6	123.4	380.5	<0.01	0.25	0.84	280

✓ **Solución 3;**

pH	7.5 – 8
Conductividad (μs/cm)	ND
Tº de solución (ºC)	8.8 – 10
Caudal (m3/H)	40 – 60

Cianuro Total(ppm)	Cianuro Libre(ppm)	As	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
mg/L								
< 0.01	<0.01	0.01	2.67	0.57	1.62	0.01	0.33	2.32

ND: No determinado

AD: A determinar

4.5 DESARROLLO DE LA INVESTIGACION

El orden de las pruebas será el siguiente:

Solución Nº 1:

1) Pruebas de degradación de cianuro con peróxido de hidrógeno con sulfato de cobre como catalizador

2) Pruebas de degradación de cianuro con carbón activado

3) Pruebas de degradación de cianuro con hipoclorito de sodio.

4) Pruebas de precipitación con Cal (CaO)

Solución Nº 2:

1) Pruebas de degradación de cianuro con peróxido de hidrógeno con sulfato de cobre como catalizador

2) Pruebas de degradación de cianuro con Sulfato Ferrroso.

3) Pruebas en etapas secuenciales: sulfato ferroso + peróxido de Hidrógeno + carbón activado.

4) Pruebas a escala industrial.

Solución Nº 3

1) Pruebas de velocidad de sedimentación

2) Pruebas en operación de la planta de tratamiento de metales.

4.5.1 DEGRADACIÓN DE LA SOLUCIÓN Nº 1

1) OXIDACIÓN CON PEROXIDO DE HIDROGENO

1.1) Evaluación de la concentración de cobre en el proceso

Objetivo.- Evaluar el proceso variando la concentración de cobre en solución

Estrategia.- Realizar 3 pruebas comparativas a iguales condiciones variando solo la concentración de cobre disuelto en la solución y analizarlas por cianuro total.

Prueba Nº1.

Condiciones:

Volumen de muestra: 1 l

CNT en el reactor: 0.11 g

pH solución inicial: 8.1

Resultados

	H_20_2/CNT	Cu (mg/l)	tiempo	CNT (mg/l)
Muestra 0				114
Muestra 1	4.4	12.5	30	13.9
Muestra 2	4.8	25	30	6.3
Muestra 3	4.8	37.5	45	8.6

1.2) Evaluación del pH.

Objetivo.- Evaluar la cinética de degradación variando el pH de la solución

Estrategia.- Realizar 2 pruebas comparativas a iguales condiciones variando sólo el pH y analizando ambas por cianuro total.

Prueba Nº2.

Condiciones:

Volumen de muestra: 3.5 l

CNT en el reactor: 0.54 g

$[H_2O_2]$ / [CNT]=10.7

$[Cu^{+2}]$ = 43 mg/l

pH solución: 8.3

Resultados

TIEMPO(min)	pH REACCION	H2O2(50%)ml	CuSO4(5%)ml	CN total(pm)
0	8.36	9.6	11.7	153.15
30	8.44	-	-	49.49
60	8.43	-	-	32.02
90	8.42	-	-	33.82

Prueba Nº 3.

Condiciones:

Volumen de muestra: 3.5 l

CNT en el reactor: 0.54 g

$[H_2O_2]$ / [CNT]=10.7

$[Cu^{+2}]$ = 43 mg/l

pH solución: 8.3

Regulador de pH: Cal viva

Resultados

Tiempo(min)	pH REACCION	H2O2(50%)ml	CuSO4(5%)ml	CN total(ppm)
0	9.35	9.6	11.7	153.15
30	9.37	-	-	43.45
60	9.41	-	-	29.76
90	9.40	-	-	35.47

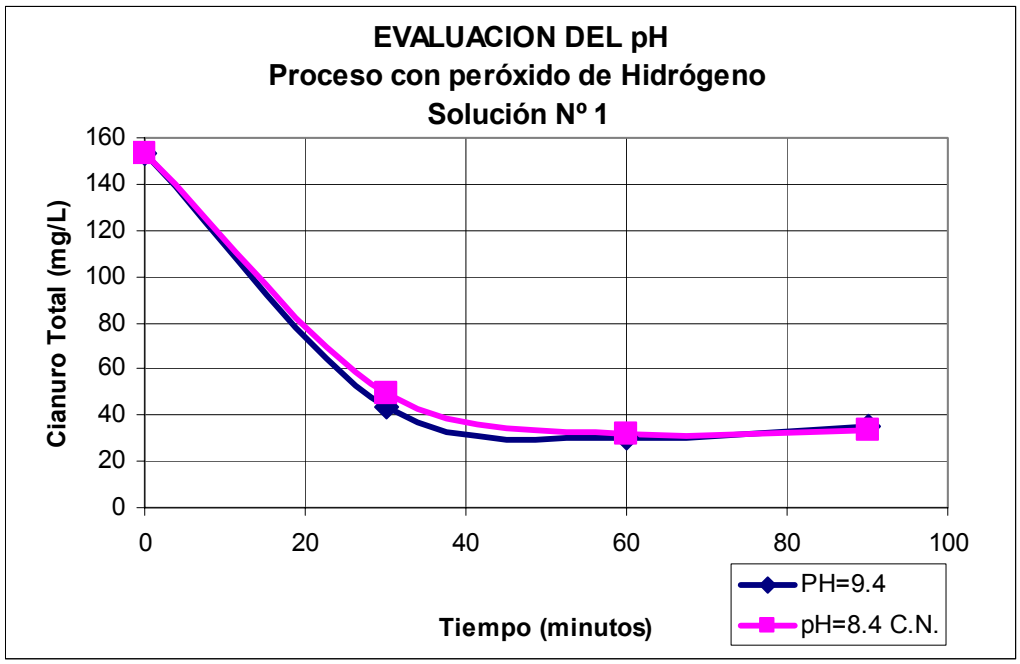


Figura 4.2 Evaluación del pH para el proceso con Peróxido de Hidrógeno Solución Nº 1

1.3) Evaluación de la concentración de Peróxido de Hidrógeno

Objetivo.- Evaluar la cinética de degradación variando la concentración de peróxido de hidrógeno

Estrategia.- Realizar 3 pruebas adicionales variando la concentración de peróxido de hidrógeno, analizando ambas por cianuro libre y total.

Prueba Nº 4

Condiciones:

Volumen de muestra: 15 l

CNT en el reactor: 2.30 g

$[H_2O_2]$ / [CNT] = 3.5

$[Cu^{+2}]$ = 20 mg/l

pH solución: 8.36

Resultados

TIEMPO(min)	PH REACCION	H2O2(50%)ml	CuSO4(5%)ml	CN total(ppm)	CN- (ppm)
0	8.36	13.7	23.4	153.15	13.88
30	-	-	-	ND	1.87
60	-	-	-	ND	1.81
90	-	-	-	41.15	1.97
120	-	-	-	30	1.8

ND : No determinado

Prueba Nº 5

Condiciones:

Volumen de muestra: 15 l

CNT en el reactor: 2.30 g

$[H_2O_2]$ / [CNT] = 4.3

$[Cu^{+2}]$ = 20 mg/l

pH solución: 8.36

Resultados

TIEMPO(min)	pH REACCION	H_2O_2(50%)ml	$CuSO_4$(5%)ml	CN total	CN-
0	8.36	16.6	23.4	153.15	13.88
30	-	-	-	ND	1.54
60	-	-	-	ND	1.12
90	-	-	-	20.66	1.5
120	-	-	-	23.44	1.19

ND: No determinado

<u>Prueba Nº 6</u>

Condiciones:

Volumen de muestra: 3 l

CNT en el reactor: 0.46 g

$[H_2O_2]$ / [CNT] = 8

$[Cu^{+2}]$ = 11 mg/l

pH solución: 8.36

Resultados

TIEMPO(min)	PH REACCION	H2O2(50%)ml	CuSO4(5%)ml	CN total	CN-
0	8.36	6.15	2.5	153.15	13.88
15	-	-	-	ND	4.13
30	-	-	-	ND	ND
45	-	-	-	50.4	0.22
60	-	-	-	32.65	0.28
90	-	-	-	17.52	ND

ND: No determinado

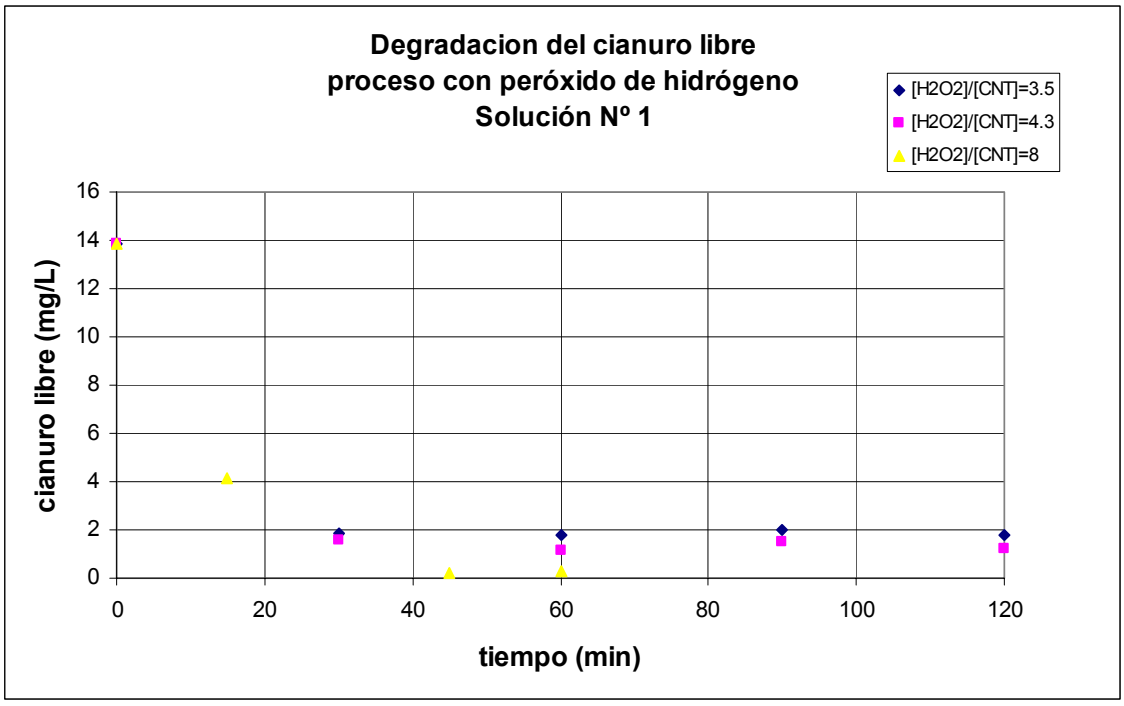


Figura 4.3 Degradación de cianuro libre para el proceso con Peróxido de Hidrógeno para diferentes concentraciones solución Nº 1.

En la figura se observa que la concentración de CN^- en solución disminuye cuando se incrementa la concentración de H2O2.

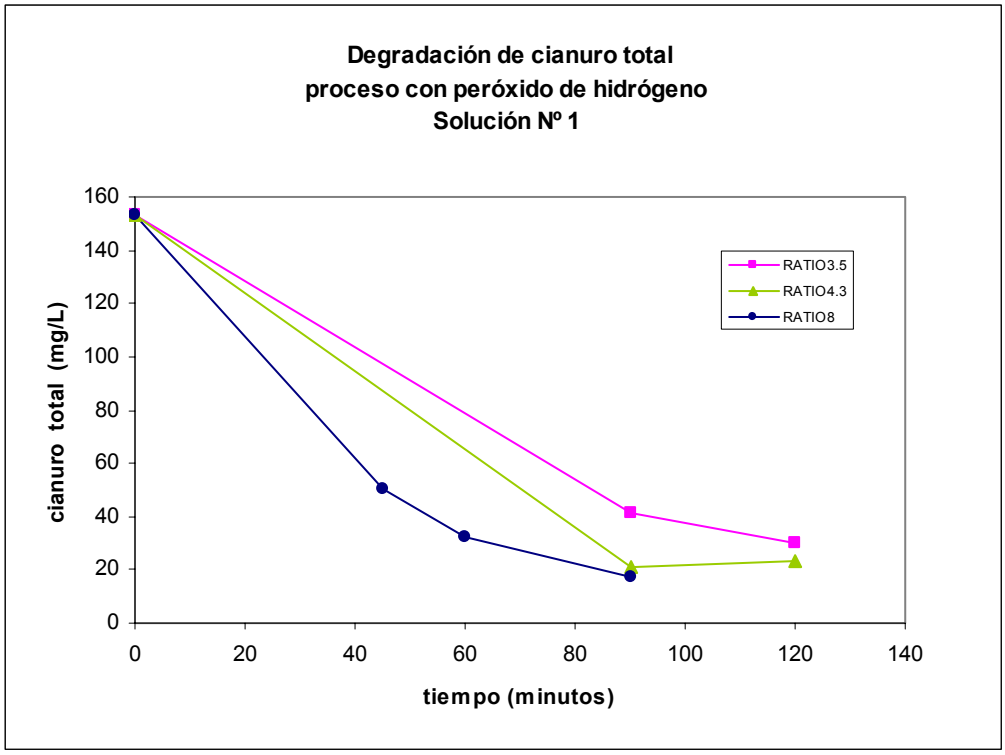


Figura 4.4 Degradación de cianuro total para el proceso con Peróxido de Hidrógeno para diferentes concentraciones solución Nº 1

En la figura se observa que la concentración de cianuro total en solución disminuye cuando se incrementa la concentración de H2O2.

2) PROCESO CON CARBÓN ACTIVADO (Solución Nº 1)

2.1) Evaluación de la adición de Cobre

Objetivo.- Estudiar la influencia de sulfato de cobre sobre el proceso de adsorción con carbón activado para el tratamiento de la solución

Estrategia.- Realizar 2 pruebas en agitación comparativas con y sin adición de sulfato de cobre antes de la adsorción con carbón y analizar las soluciones por cianuro total y metales.

Prueba Nº 7

Condiciones

Volumen = 1 l

pH solución = 7.68

$[Cu^{+2}]$ = 0, 50 mg/l

Carbón Granulado 50 g/l

Granulometría < m10 ; m20 >

Tiempo de agitación: 15 minutos

Resultados

SOLUCIÓN	pH	ANALISIS (mg/l)					
		Cu	Fe	Zn	As	Mn	CN total
Solución inicial	7.68	1.39	0.8	0.01	0.96	0.56	27.25
Sol. Tratada con carbón	9.35	0.03	0.5	0.01	0.58	0.1	21.04
Sol. Tratada con carbón + cobre	7.7	0.21	0.01	0.03	0.01	0.4	0.1

2.2) Evaluación de la agitación en el proceso de adsorción

Objetivo.- Estudiar el proceso de adsorción de carbón activado para el tratamiento de la solución en función al sistema de contacto y la degradación de cianuro y metales.

Estrategia.- Realizar 2 pruebas de cinética de adsorción con y sin agitación y analizarla por cianuro total y metales

Prueba Nº 8

Condiciones

Volumen = 1 l

pH solución = 7.68

$[Cu^{+2}]$ = 50 mg/l

Carbón Granulado 50g/l

Granulometría < m10 ; m20 >

Tiempo de contacto sin agitación: 5, 10 y 15 minutos

Resultados

Tiempo	pH	As(mg/l)	Cu(mg/l)	Fe(mg/l)	Mn(mg/l)	Zn(mg/l)	CN total
0	7.68	0.96	1.39	0.8	0.56	0.01	27.25
5	6.4	0.01	20	0.01	0.54	0.22	5.62
10	6.45	0.01	15	0.01	0.53	0.2	5.32
15	6.4	0.01	20.31	0.01	0.55	0.23	4.93

Prueba Nº 9

Condiciones

Volumen = 1 l

pH solución = 7.68

$[Cu^{+2}]$ = 50 mg/l

Carbón Granulado 50g/l

Granulometría < m10 ; m20 >

Tiempo de agitación: 5, 10 y 15 minutos

Resultados

Tiempo	pH	As(mg/l)	Cu(mg/l)	Fe(mg/l)	Mn(mg/l)	Zn(mg/l)	CNT ppm
0	7.68	0.96	1.39	0.8	0.56	0.01	27.25
5	7	0.01	20	0.01	0.39	0.14	0.19
10	6.9	0.01	15	0.01	0.44	0.12	0.01
15	7.7	0.01	0.21	0.01	0.4	0.03	0.1

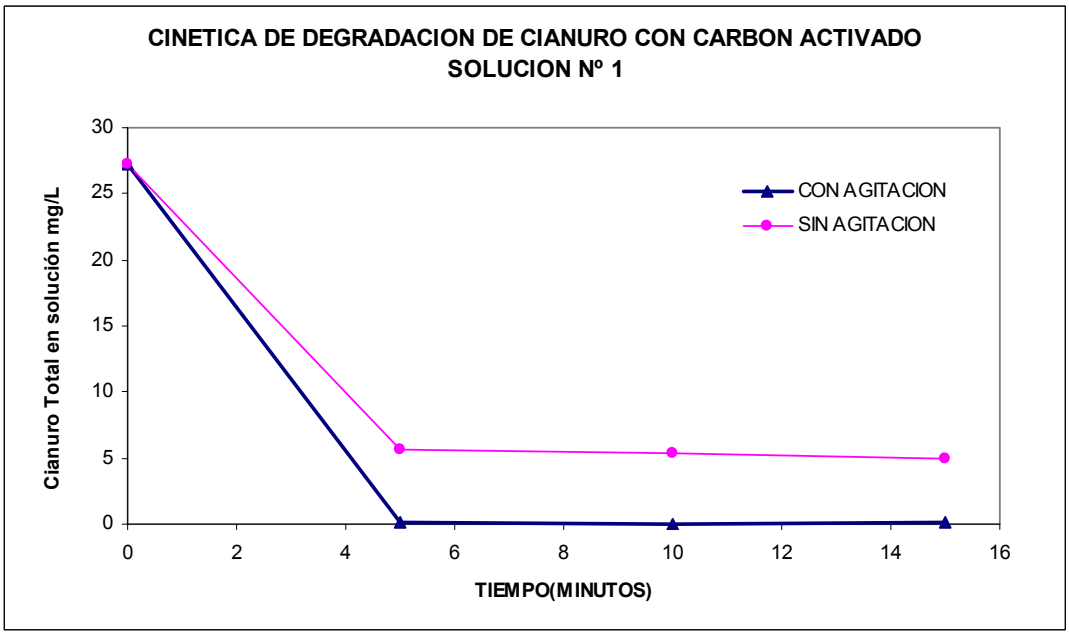


Figura 4.5 Cinética de adsorción de cianuro con carbón activado para la solución Nº1

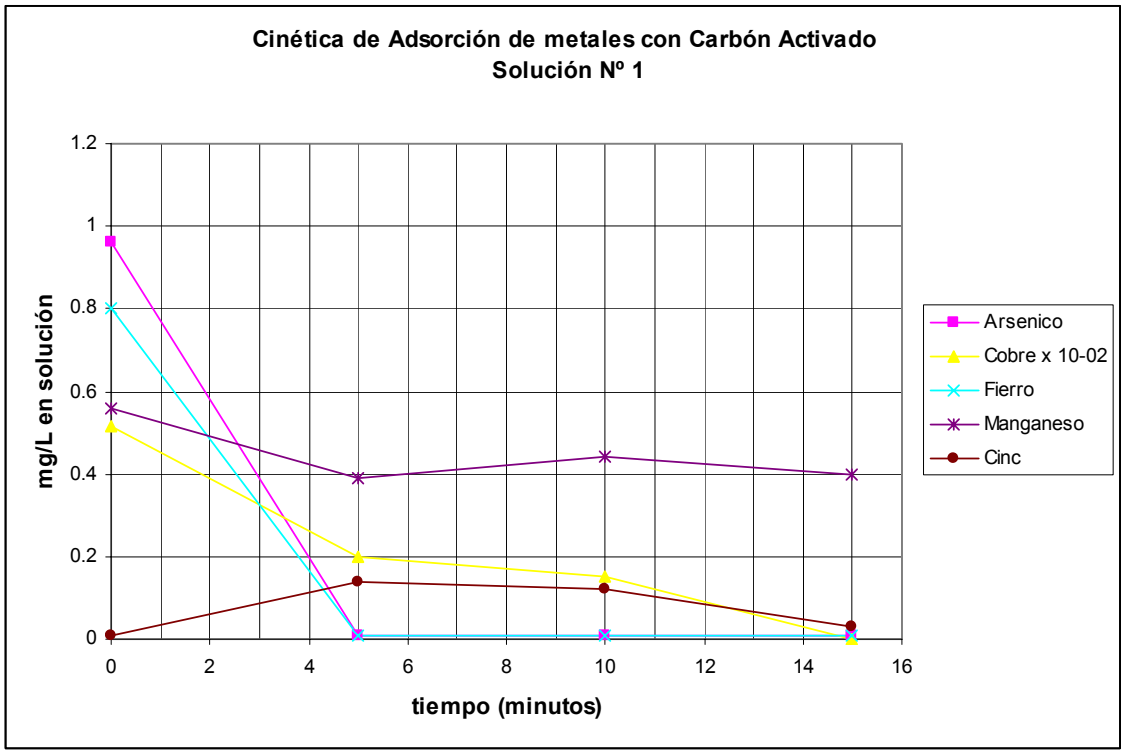


Figura 4.6 Adsorción de metales con carbón activado por agitación para una solución con contenido de cianuro (solución Nº 1).

3) TRATAMIENTO CON HIPOCLORITO DE SODIO (Solución Nº 1)

Objetivo.- Evaluar el proceso de oxidación con hipoclorito de sodio para la solución en estudio y compararla con el proceso de peróxido de hidrógeno en función a los resultados

Estrategia.- Realizar 2 pruebas con hipoclorito y 2 pruebas con peróxido de hidrógeno variando la concentración de reactivo y analizando por cianuro libre y cloro libre en el caso de las pruebas con hipoclorito

Prueba Nº 10

Condiciones

Volumen: 3.5 l

[NaOCl] : 60 mg/l

pH a mantener > 11

CNT : 22.09 mg/l

CN- : 1.6 mg/l

Consumo CaO : 0.28 Kg/m3

Resultados

Tiempo (h)	pH	CN^-
0.00	11.50	1.60
0.25	11.44	0.80
0.50	11.40	0.40
1.00	11.34	0.26
2.00	11.32	0.26
3.00	11.30	0.14
4.00	11.30	0.14

Cloro Libre residual : 0 mg/l

Prueba Nº 11

Condiciones

Volumen: 3.5 l

[NaOCl] : 90 mg/l

pH a mantener > 11

CNT : 22.09 mg/l

CN- : 1.6 mg/l

Consumo CaO : 0.28 Kg/m^3

Resultados

Tiempo (horas)	pH	CN^-
0.00	11.50	1.60
0.25	11.40	0.52
0.50	11.38	0.26
1.00	11.30	0.20
2.00	11.16	0.16
3.00	11.14	0.12
4.00	11.08	<0.01

Cloro Libre Residual : 3.5 mg/l (estas lecturas fueron realizadas por el método DPD ó método dietil-para-fenilen-diamina)

Prueba Nº 12

Condiciones

Volumen: 3.5 l

CNT en el reactor: 0.078 g

$[H_2O_2]$ / [CNT] : 3

$[Cu^{+2}]$: 50 mg/l

CNT : 22.09 mg/l

CN^- : 1.6 mg/l

Resultados

Tiempo (horas)	pH	CN^- (ppm)	CNT (ppm)
0.00	7.90	1.60	22.09
0.25	6.50	0.80	ND
0.50	6.50	0.60	ND
1.00	6.50	0.40	ND
2.00	6.40	0.30	ND
4.00	6.30	0.13	ND
6.00	6.29	0.01	0.69

Prueba Nº 13

Condiciones

Volumen: 3.5 l

CNT en el reactor: 0.078 g

$[H_2O_2]$ / [CNT] : 5

$[Cu^{+2}]$: 50 mg/l

CNT : 22.09 mg/l

CN^- : 1.6 mg/l

Resultados

Tiempo (horas)	pH	CN^- (ppm)	CNT (ppm)
0.00	7.90	1.60	22.09
0.25	6.50	0.60	ND
0.50	6.50	0.40	ND
1.00	6.50	0.32	ND
2.00	6.40	0.20	ND
4.00	6.30	0.10	ND
6.00	6.27	0.01	0.43

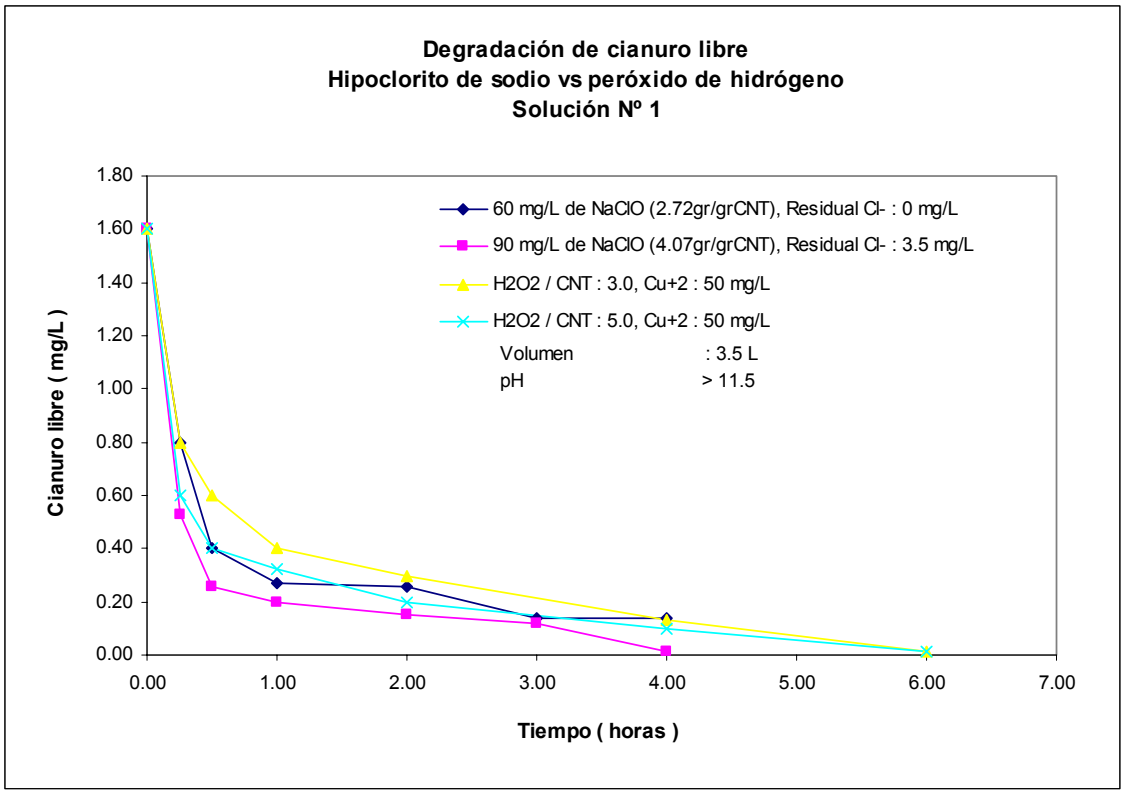


Figura 4.7 Degradación de cianuro libre para la solución Nº 1 (Cloración Alcalina vs Peróxido de hidrógeno)

Se observa en la figura que al incrementar la concentración de hipoclorito en solución aumenta la degradación de cianuro.

4) PRUEBA DE PRECIPITACION CON CAL (Solución Nº 1)

Prueba Nº 14

Objetivo.- Evaluar el volumen de lodos que producirá el tratamiento de la solución Nº 1 (tratamiento continuo).

Estrategia.- Realizar una prueba de degradación de cianuro con peróxido de hidrógeno a las condiciones de la prueba Nº 12 durante 3 horas a un pH de proceso de 9.5 y analizar por metales.

Condiciones

Volumen: 1 l

CNT : 22.09 mg/L

CN^- : 1.6 mg/l

CNT en el reactor: 0.022 g

$[H_2O_2]$ / [CNT] : 3

$[Cu^{+2}]$: 50 mg/l

CaO = 0.1g/l

Resultados

Etapa	Tiempo (min)	pH	As mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	Zn mg/l	CN^- (ppm)	CNT (ppm)
Solución Nº1 (sin tratamiento)	-	7.90	0.01	2.67	0.57	1.6	2.3	1.60	22.09
Alcalinización: CaO	3	9.5	<0.01	0.03	0.15	<0.01	0.02	ND	ND

Nota.- Volumen de lodos = 0.5 %

Calculo de parámetros cinéticos (proceso peróxido de hidrógeno)

Para encontrar la Ec. Que describa la cinética del proceso, se recurre a la ec. Estequeométrica:

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CON^- + H_2O \qquad (4.1)$$

Por lo que la Ec. Cinética:

$$-d[CN^-]/dt=k[CN^-][H_2O_2] \qquad (4.2)$$

Considerando que los oxidantes teóricamente reaccionan uno a uno, y que la estequeometría excede en un factor "ε" ($\varepsilon= (H_2O_2/CN)_{ratio\ molar}$), la ecuación de la cinética de reacción será:

$$-d[CN^-]/dt=k\varepsilon[CN^-]^2 \text{ , } K= k\varepsilon \qquad (4.3)$$

Esta ecuación propone una ecuación de segundo orden; sin embargo se analizarán los datos para encontrar el orden de reacción. Para esto se propone la ecuación cinética:

$$-d[CN^-]/dt=K[CN^-]^{\alpha} \qquad (4.4)$$

La solución de la ec 4.4:

$$CN^- = \exp(\ln CN_o - Kt) \quad \text{para } \alpha=1\text{: primer orden} \qquad (4.5)$$

$$CN^- = [(\alpha-1)Kt + CN_0^{1-\alpha}]^{1/1-\alpha} \quad \text{para } \alpha\neq1\text{:} \qquad (4.6)$$

Ahora según la prueba Nº 12, se analizarán los datos por regresión (para orden 1) :

Tiempo (horas)	CN^-	log(CNF)
0	1.6	0.2041
0.25	0.8	-0.0969
0.5	0.6	-0.2218
1	0.4	-0.3979
2	0.3	-0.5229
4	0.13	-0.8861
6	0.01	-2.0000

Nota.- No se tomó el último dato (-2.00,6), debido a que la función Log(x) $\rightarrow\infty$ cuando $x\rightarrow0$, por lo que cualquier punto cercano a cero ajustará falsamente la regresión.

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación múltiple	0.937810282
Coeficiente de determinación R^2	**0.879488125**
R^2 ajustado	0.849360157
Error típico	0.145404833
Observaciones	6
	Coeficientes
Intercepción	-0.01841006
Variable X 1	-0.23368436

Para la ec (4.6) nos ayudamos con *la herramienta SOLVER* de Excel, minimizando la función objetivo (Error = Σ (y-yEst)^2) y variables : K, CN_0, α :

Tiempo (horas)	CN	CNFest	(CN - CNest)^2
0.00	1.60	1.59545821	2.06279E-05
0.25	0.80	0.83232342	0.001044803
0.50	0.60	0.58522154	0.000218403
1.00	0.40	0.38125903	0.000351224
2.00	0.30	0.235687	0.004136162
4.00	0.13	0.14117332	0.000124843
6.00	0.01	0.1036963	0.008778997
		Σ	0.01467506

Resultado de Solver:

K	2.23764015
CN_0	1.59545821
α	**2.26334013**

Observamos que el orden de reacción α=2.26 ($\alpha \rightarrow 2$), es de segundo orden, por lo que la ec. a estudiar sería la ec. 4.3:

Tiempo (horas)	CN	CNest	$(CN - CNest)^2$
0.00	1.60	1.5847400	0.000232867
0.25	0.80	0.8649221	0.004214881
0.50	0.60	0.5947677	2.73766E-05
1.00	0.40	0.3660806	0.001150526
2.00	0.30	0.2069425	0.008659692
4.00	0.13	0.1106991	0.000372526
6.00	0.01	0.0755587	0.004297944
		Σ	0.018955813

Resultados de Solver:

K	2.10062053
CN_0	1.58474001

De la misma manera se analizan los resultados de la prueba Nº 13, dando los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	CN	CNest	$(CN - CNest)^2$
0.00	1.60	1.5918915	6.57472E-05
0.25	0.60	0.6562044	0.003158929
0.50	0.40	0.4132221	0.000174824
1.00	0.32	0.2374064	0.006821708
2.00	0.20	0.1282619	0.005146358
4.00	0.10	0.0668214	0.001100821
6.00	0.01	0.0451794	0.001237588
		Σ	0.017705976

K	3.58436181
CN_0	1.59280037

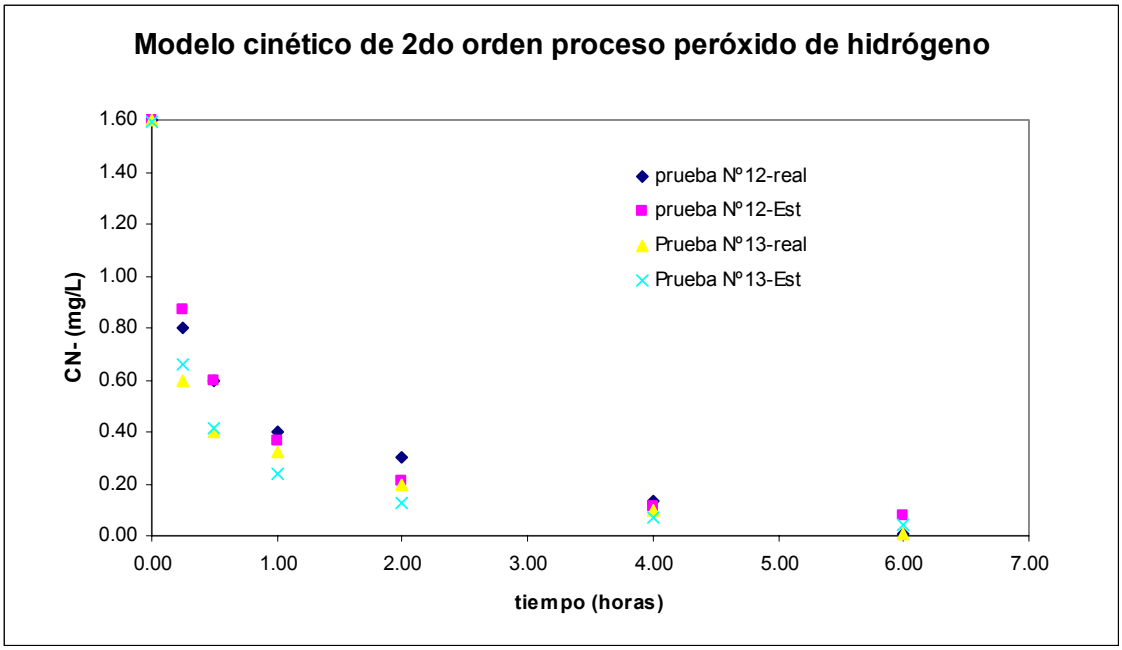


Figura 4.8 Modelo cinético de segundo orden para el proceso peróxido de hidrógeno

4.5.2 DEGRADACIÓN DE LA SOLUCIÓN Nº2

1) DEGRADACIÓN DE CIANURO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Prueba Nº 1

Objetivo.- Evaluar el proceso de oxidación para la solución Nº 2

Estrategia.- Desarrollar una prueba a una concentración alta de reactivos y monitoreando la solución residual con una frecuencia de 1 hora analizarla por cianuro libre, total y metales.

Condiciones:

Volumen de muestra: 500 l

CNT en el reactor: 789.36 g

$[H_2O_2]$ / [CNT] = 9.5

$[Cu^{+2}]$ = 375 mg/l

pH solución: 10.98

Resultados

Tiempo (h)	pH	CN^- (mg/l)	CNT (mg/l)
0	9.6	200	1578.72
1	10.05	29.95	944.04
2	10.15	19.29	370.57
3	10.18	19.14	260.3
4	10.22	33.92	467.23
5	10.25	32.98	405.5
7	10.28	33.05	294.46
9	10.33	30.32	167.22

Tiempo (h)	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)	As (mg/l)	Mn (mg/l)	Pb (mg/l)	Sb (mg/l)	Zn (mg/l)
0	381	132.6	129.1	<0.01	0.51	1.86	1.87
1	92.5	212.75	115.6	<0.01	0.34	1.51	2.92
2	78.5	207	115.6	<0.01	0.4	1.96	0.67
3	74.4	207.5	120.7	<0.01	0.48	1.89	1.12
4	76.5	206.75	118.2	<0.01	0.43	1.56	1.91
5	66.5	208.75	118.9	<0.01	0.45	1.46	0.8
7	64.25	186.5	115.4	<0.01	0.18	1.04	1.93
9	61.25	176	112.6	<0.01	0.32	0.32	0.62

Nota.- La concentración de cobre de la solución sin tratar (tiempo = 0) no contiene el cobre adicionado para el proceso, siendo así para las soluciones residuales.

Prueba Nº 2

Objetivo.- Evaluar el proceso para la solución Nº 2

Estrategia.- Desarrollar a una concentración mayor de reactivos que la prueba anterior y monitoreando la solución residual durante un periodo de 12 horas y analizarla por cianuro libre, total y metales.

Condiciones:

Volumen de muestra: 500 l

CNT en el reactor: 655 g

$[H_2O_2]$ / [CNT] = 11.5

$[Cu^{+2}]$ = 250 mg/l

pH solución: 10.89

Resultados

Tiempo (h)	PH	CN^-	CN total
0	9.5	172.97	1310.17
1	10.2	5.72	727.04
2	10.2	5.91	728.09
3	10.2	6.11	698.29
4	10.2	5.87	923.01
6	10.21	6.49	569.89
8	10.21	6.16	567.59
12	10.21	5.86	439.04

tiempo (h)	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)	As (mg/l)	Mn (mg/l)	Pb (mg/l)	Sb (mg/l)	Zn (mg/l)
0	380.5	123.4	128.6	<0.01	0.25	0.84	280
12	154	74.7	112.1	<0.01	0.12	0.96	0.68

Nota.- La concentración de cobre de la solución sin tratar (tiempo = 0) no contiene el cobre adicionado para el proceso, siendo así para las soluciones residuales.

2) DEGRADACIÓN DE CIANURO CON SULFATO FERROSO

2.1) Evaluación del proceso para la solución Nº2

Objetivo.- Estudiar este proceso buscando las mejores condiciones para este proceso

Estrategia.- Desarrollar 3 pruebas preliminares a condiciones distintas de pH y intentando mantener la concentración de hierro adicionado y analizar por cianuro libre

Prueba Nº 5

Condiciones:

Volumen de muestra: 3 l

CNT = 1225 mg/l

CN en el reactor: 3.6 g de cianuro

$[Fe^{+2}]$ / [CN] ($g\text{-}Fe^{+2}/g\text{-}CN$) = 0.29

$[Cu^{+2}]$= 166 mg/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 7.0

Resultados

TIEMPO(h)	CN^- (ppm)
0.00	132.6
1.00	10.13
2.00	6.74
4.00	5.62
5.00	2.81
6.00	2.55

Prueba Nº 6

Condiciones:

Volumen de muestra: 3 l

CNT = 1225 mg/l

CN en el reactor: 3.6 g de cianuro

$[Fe^{+2}]$ / [CN] ($g\text{-}Fe^{+2}/g\text{-}CN$) = 0.27

$[Cu^{+2}]$= 290 mg/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 8.4

Resultados

TIEMPO(HRAS)	CN^- (ppm)
0.00	132.7
1.00	19.69
2.00	13.00
4.00	5.09
5.00	4.78
6.00	4.51

Prueba Nº 7

Condiciones:

Volumen de muestra: 3 l

CNT = 1225 mg/l

CN en el reactor: 3.6 g de cianuro

$[Fe^{+2}]$ / [CN] ($g\text{-}Fe^{+2}/g\text{-}CN$) = 0.27

$[Cu^{+2}]$= 166 mg/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 9.5

Resultados

TIEMPO(h)	CN^- (ppm)
0.00	132.7
1.00	21.12
2.00	14.64
4.00	9.55
5.00	6.74
6.00	4.24

Nota.- Las soluciones fueron analizadas por cianuro libre por el método de titulación con nitrato de plata.

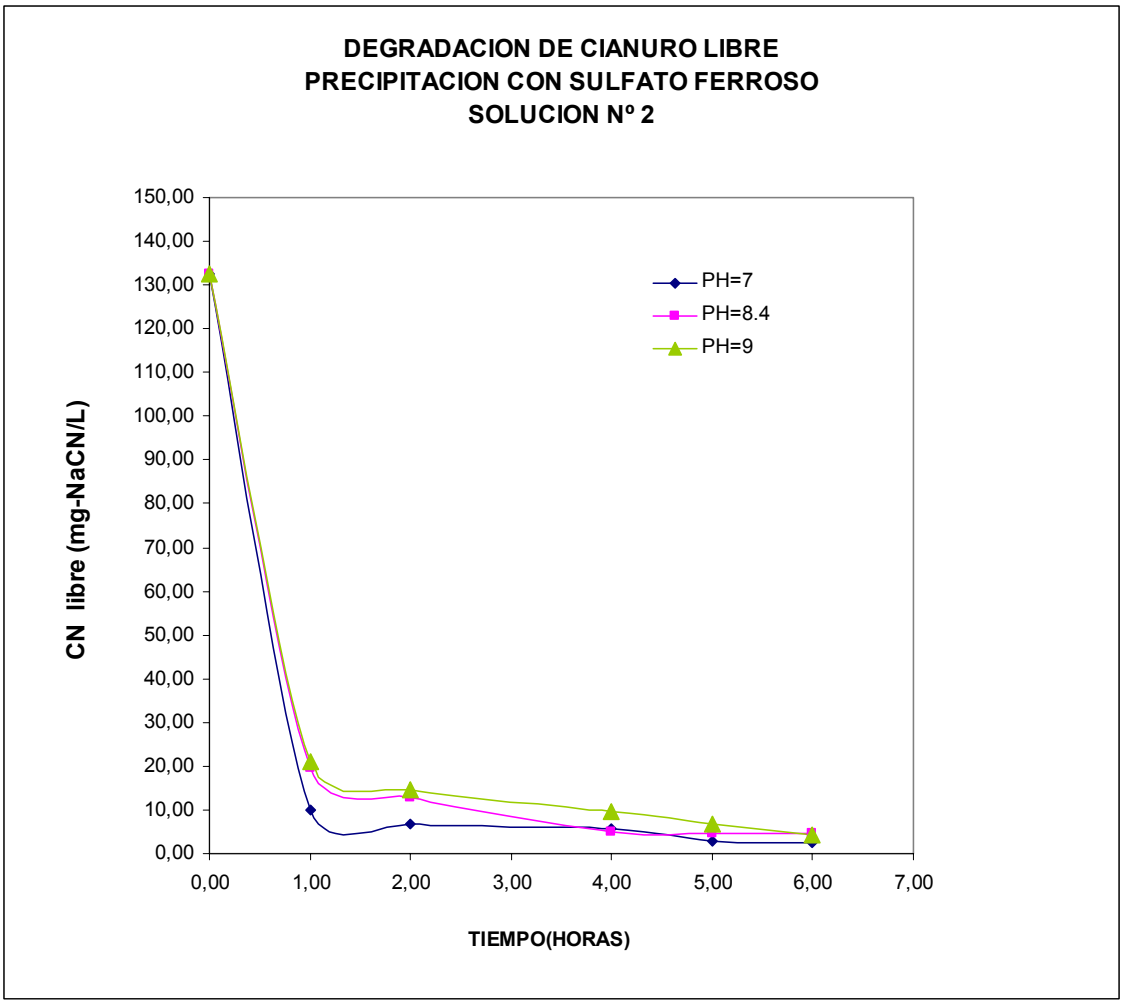


Figura 4.9 Degradación de cianuro libre con el Proceso de Sulfato Ferroso en función del pH para la solución Nº 2

3)TRATAMIENTO DE LA SOLUCION Nº2 CON PROCESOS SECUENCIALES

Objetivo.- Evaluar el proceso en dos etapas para lograr su detoxificación

Estrategia.- Realizar una prueba en dos etapas, presentando una variante al proceso de precipitación adicionando peróxido de hidrógeno, la segunda etapa tratará sólo la solución mas no los precipitados (decantación) y analizar por cianuro total y metales en cada etapa

Prueba Nº 8

1era ETAPA: Precipitación con Sulfato Ferroso

Condiciones:

Volumen de muestra: 18 l

CNT = 1310.17 mg/l

CN en el reactor: 23.58 g de cianuro

$[Fe^{+2}]$ / [CN] ($g\text{-}Fe^{+2}/g\text{-}CN$) = 1.27

$[H_2O_2]$= 0.33 g/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 5.1

tiempo de agitación = 1 h

2da ETAPA: Oxidación con Peróxido de Hidrógeno

Condiciones:

Volumen de muestra: 1.5 l

$[H_2O_2]$= 1.88 g/l

pH inicial de proceso = 6.2

tiempo de agitación = 1 h

Resultados

	pH	CNT	As	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
		mg/l							
SOL. Nº2	10.9	1310.17	128.6	123.4	380.5	0.01	0.25	0.84	280
1ra ETAPA	5.1	77	1.69	64.5	2.72	0.04	0.1	0.53	0.03
2da ETAPA	6.2	4.1	0.2	6.73	1.22	<0.01	0.15	0.61	3.37

Prueba Nº 9

Objetivo.- Evaluar el proceso en tres etapas para lograr su detoxificación

Estrategia.- Realizar una prueba en tres etapas, la segunda etapa tratará sólo la solución, la tercera etapa se tratará con carbón activado y analizar por cianuro total y metales en cada etapa

1era ETAPA: Precipitación con Sulfato Ferroso

Condiciones:

Volumen de muestra: 18 l

CNT = 1310.17 mg/l

CN en el reactor: 23.58 g de cianuro

$[Fe^{+2}]$ / [CN] ($g\text{-}Fe^{+2}/g\text{-}CN$) = 1.19

$[H_2O_2]$= 0.33 g/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 5.7

tiempo de agitación: 1h

2da ETAPA: Oxidación con peróxido de hidrógeno

Condiciones:

Volumen de muestra: 3.5 l

$[H_2O_2]$= 1.88 g/l

pH inicial de proceso = 5.94

tiempo de agitación = 2 h

3ra ETAPA: ADSORCIÓN CON CARBON ACTIVADO

Condiciones:

Volumen de muestra: 1 l

Carbón Activado = 50 g/l

Granulometría del carbón = < -m10 : +m20 >

pH inicial de proceso = 6.33

tiempo de Adsorción en agitación: 1 h

Resultados

	pH	CNT	As	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
		mg/l							
SOL. Nº2	10.9	1310.17	128.6	123.4	380.5	0.01	0.25	0.84	280
1ra ETAPA	5.7	48	1.69	64.5	2.72	0.04	0.1	0.53	0.03
2da ETAPA	5.94	15	2.34	13.92	1.02	0.06	0.39	0.48	0.83
3ra ETAPA	6.33	1.2	1.61	0.76	0.47	0.02	0.03	0.33	0.06

3.1) EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES EN LA 1ERA ETAPA: PRECIPITACIÓN CON SULFATO FERROSO

Evaluación de la concentración de sulfato de cobre como reactivo adicional

Prueba Nº 10

Objetivo.- Evaluar la concentración de sulfato de cobre como reactivo adicional

Estrategia.- Realizar dos pruebas comparativas variando sólo la concentración de Cu^{+2} en solución y analizarlo por cianuro total y metales en solución

Condiciones:

Volumen de muestra: 3 l

CNT = 1310.17 mg/l

CN en el reactor: 3.93 g de cianuro

[Fe^{+2}] / [CN] (g-Fe^{+2}/g-CN) = 0.8

[Cu^{+2}]= 333 mg/l

[HCl] (QP)= 0.8 g/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 5.72

Tiempo de agitación = 1 h

Prueba Nº 11

Condiciones:

Volumen de muestra: 3 l

CNT = 1310.17 mg/l

CN en el reactor: 3.93 g de cianuro

$[Fe^{+2}]$ / [CN] ($g\text{-}Fe^{+2}/g\text{-}CN$) = 0.8

$[Cu^{+2}]$= 666 mg/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 5.72

Tiempo de agitación = 1 h

Resultados

	CNT	As	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg/l					
Prueba 1	117.5	0.02	3.08	1.88	0.45	0.06
Prueba 2	128	0.09	74.75	0.54	0.31	0.08

Evaluación la concentración de peróxido de hidrógeno como reactivo adicional

Prueba Nº 12

Objetivo.- Evaluar la dosificación de peróxido de hidrógeno en la primera etapa

Estrategia.- Realizar dos pruebas comparativas en donde sólo difieren en la adición de peróxido de hidrógeno

Condiciones:

Volumen de muestra: 3 l

CNT = 1310.17 mg/l

CN en el reactor: 3.93 g de cianuro

$[Fe^{+2}]$ / [CN] ($g\text{-}Fe^{+2}/g\text{-}CN$) = 0.92

$[Cu^{+2}]$ = 333 mg/l

$[H_2O_2]$ = 0.20 g/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 5.94

Tiempo de agitación = 1 h

Prueba Nº 13

Condiciones:

Volumen de muestra: 3 l

CNT = 1310.17 mg/l

CN en el reactor: 3.93 g de cianuro

$[Fe^{+2}]$ / [CN] ($g\text{-}Fe^{+2}/g\text{-}CN$) = 0.92

$[Cu^{+2}]$= 333 mg/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 5.94

Tiempo de agitación = 1 h

Resultados

	CNT	As	Cu	Fe	Mn	Cd	Sb	Zn
	mg/l							
Prueba 12	109	0.1	180	2.22	0.07	0.01	0.62	0.11
Prueba 13	124.75	0.05	249.5	0.83	0.25	0.01	0.52	0.04

Evaluación del proceso de sulfato ferroso con una leve acidificación

Objetivo.- Adicionar una previa etapa de acidificación con ácido clorhídrico ó sulfúrico buscando bajar el consumo de sulfato ferroso

Estrategia.- Realizar una prueba con sulfato ferroso previa una leve acidificación con HCl ó H_2SO_4 buscando reducir el consumo de sulfato ferroso y evaluando en función a la concentración de cianuro total.

Prueba Nº 14

Condiciones:

Volumen de muestra: 4 l

CNT = 1310.17 mg/l

CN en el reactor: 5.24 g de cianuro

[H_2SO_4] (QP)= 0.56g/l (acidificación pH = 10.8 $\rightarrow$ 7.3)

[Fe^{+2}] / [CN] (g-Fe^{+2}/g-CN) = 0.34

[H_2O_2] = 0.3 g/l

pH solución: 10.8

pH inicial de proceso = 5.9

Resultados

tiempo (h)	pH	CN^-	CNT (mg/l)
0	5.9	172.97	1310.17
1	6.2	8	250

Prueba Nº 15

Condiciones:

Volumen de muestra: 18 l

CNT = 1310.17 mg/l

CN en el reactor: 23.58 g de cianuro

[HCl] (QP)= 0.78 g/l (acidificación pH = 10.8 $\rightarrow$ 8.0)

[Fe^{+2}] / [CN] (g-Fe^{+2}/g-CN) = 0.5

[Cu^{+2}]= 290 mg/l

pH solución: 10.8

pH inicial de proceso = 5.97

Resultados

Tiempo (min)	pH	CNT (mg/l)
0	5.97	1310.17
10	6.27	212
20	6.43	208
30	6.55	206
60	6.82	190
120	ND	181

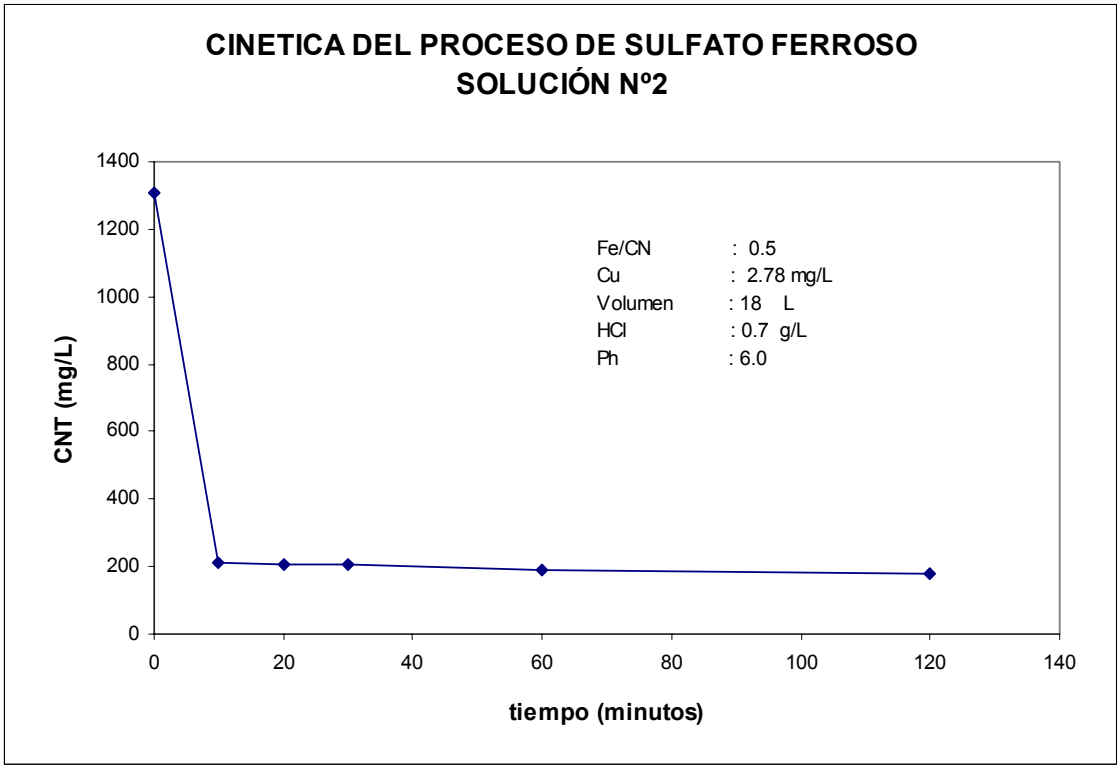


Figura 4.10 Degradación de cianuro libre vs tiempo del proceso de Sulfato Ferroso

3.2) EVALUACIÓN DEL PROCESO DE LA SEGUNDA ETAPA : OXIDACIÓN CON PERÓXIDO

Prueba Nº 16

Objetivo.- Evaluar la cinética de reacción para una solución tratada con sulfato ferroso en las mejores condiciones para lograr la detoxificación

Estrategia.- Regular el pH a condiciones óptimas en la primera etapa de precipitación con sulfato ferroso y cobre para estudiar la etapa posterior.

Primera etapa

Condiciones:

Volumen de muestra: 18 l

CNT = 1310.17 mg/l

CN en el reactor: 23.58 g de cianuro

$[Fe^{+2}]$ / [CN] ($g\text{-}Fe^{+2}/g\text{-}CN$) = 0.95

$[Cu^{+2}]$= 520 mg/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 5.6

tiempo de agitación = 1 h

Segunda etapa

Condiciones:

Volumen de muestra: 11 l

$[H_2O_2]$= 1.9 g/l

pH inicial de proceso = 6

Resultados

Tiempo (min)	pH	CNT
0	6	9.4
15	5.7	0.8
30	6.4	0.59
90	6.5	0.76
180	ND	0.56

Nota.- Los resultados del tratamiento de la solución Nº 2 por procesos secuenciales fueron analizados por el método colorimétrico (335.2 Cyanide, Total, Titrimetric, Spectrophotometric; "Methods for Chemical Analysis of Water and Waste; Document 20460; EPA 621-C-99-004, June 1999")

3.3) EVALUACION DEL PROCESO DE LA TERCERA ETAPA : ADSORCION CON CARBON ACTIVADO

Prueba Nº 17

Objetivo.- Evaluar la adición de cobre en la tercera etapa de tratamiento (adsorción con carbón activado).

Estrategia.- Realizar dos pruebas variando la adición de sulfato de cobre en la tercera etapa, las etapas previas se realizan a las mejores condiciones de tratamiento para evaluar la etapa siguiente en función a la degradación de cianuro y metales.

Primera etapa

Condiciones:

Volumen de muestra: 10 l

CNT = 1310.17 mg/l

CN en el reactor: 13.10 g de cianuro

$[Fe^{+2}]$ / [CN] ($g\text{-}Fe^{+2}/g\text{-}CN$) = 0.85

$[H_2O_2]$ = 0.3 g/l

pH solución: 10.9

pH inicial de proceso = 5.54

tiempo de agitación = 1 h

Segunda etapa

Condiciones:

Volumen de muestra: 3 l

$[H_2O_2]/[CNT]= 5.8$

pH inicial de proceso = 5.9

Tercera etapa:

Condiciones:

Volumen de muestra: 1 l

Carbón Activado = 50 g/l

Granulometría del carbón = < -m10 : +m20 >

$[Cu^{+2}]$ = 0, 75 mg/l

pH inicial de proceso = 7.08, 7.12

tiempo de Adsorción en agitación: 30 min

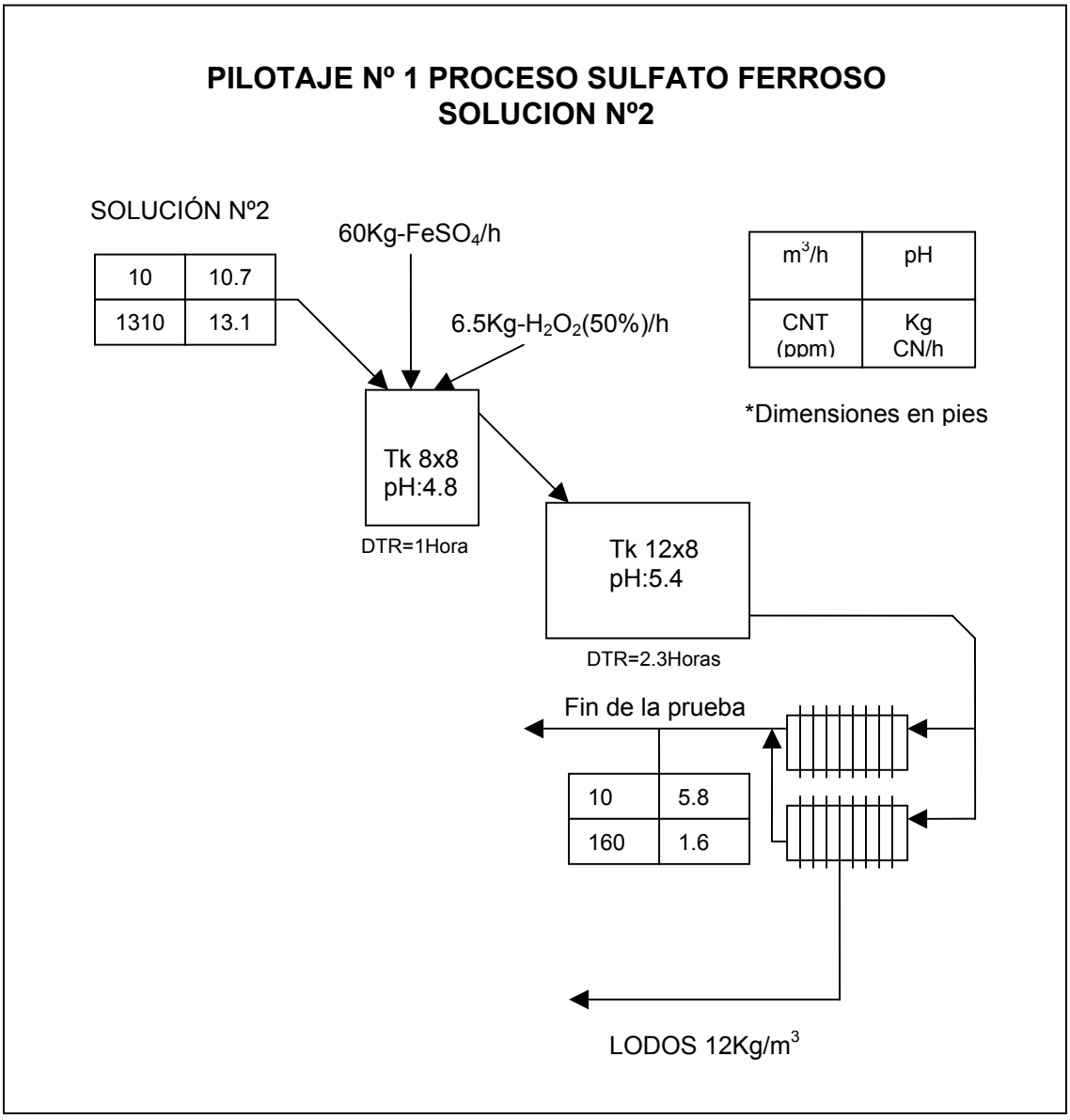
Resultados

	Tiempo (H)	pH	CN total	As mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	Zn mg/l
Solución Nº2		10.9	1310.17	128.6	123.4	380.5	<0.01	280
1era etapa	1	5.54	130	0.18	5.3	0.24	3.9	16.4
2da etapa	2	5.9	3.4	0.01	0.81	0.6	2	0.67
3ra etapa:								
Sin Cobre	0.5	7.08	0.74	0.04	26.85	0.61	2.76	2.83
Con cobre	0.5	7.16	0.84	0	0.26	0.58	2.78	2.87

4) Pruebas a escala industrial Proceso Sulfato Ferroso (Solución Nº2)

Prueba Nº 1

Objetivo.- Evaluar el funcionamiento de la primera etapa (precipitación con Sulfato Ferroso) para la solución Nº 2 en función a la remoción de cianuro y el peso y volumen de lodos producidos por el proceso.



Nota.- El tiempo de duración de los filtros prensa 0.5m x 0.5m x 14 marcos es de 5 Horas (tiempo en que finalizó la prueba).

Prueba Nº 2

Objetivo.- Evaluar el funcionamiento del sistema de filtrado de lodos de la primera etapa (precipitación con Sulfato Ferroso) para la solución Nº 2.

3 horas (tiempo

io), este sistema (1 filtro prensa

e 0.5m x 0.5m x 14 marcos) puede realizar 1 ciclo de filtrado en 2 horas para

12 (reactivo

sado en planta de beneficio de la unidad minera

4.5.3 TRATAMIENTO DE LA SOLUCIÓN Nº 3

1) VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN Y VOLUMEN DE LODOS

Condiciones de Prueba:

Volumen de prueba: 1 l

pH de la solución: 7.6

pH final de la solución: 9.2

Consumo de CaO: 0.1 Kg/m3

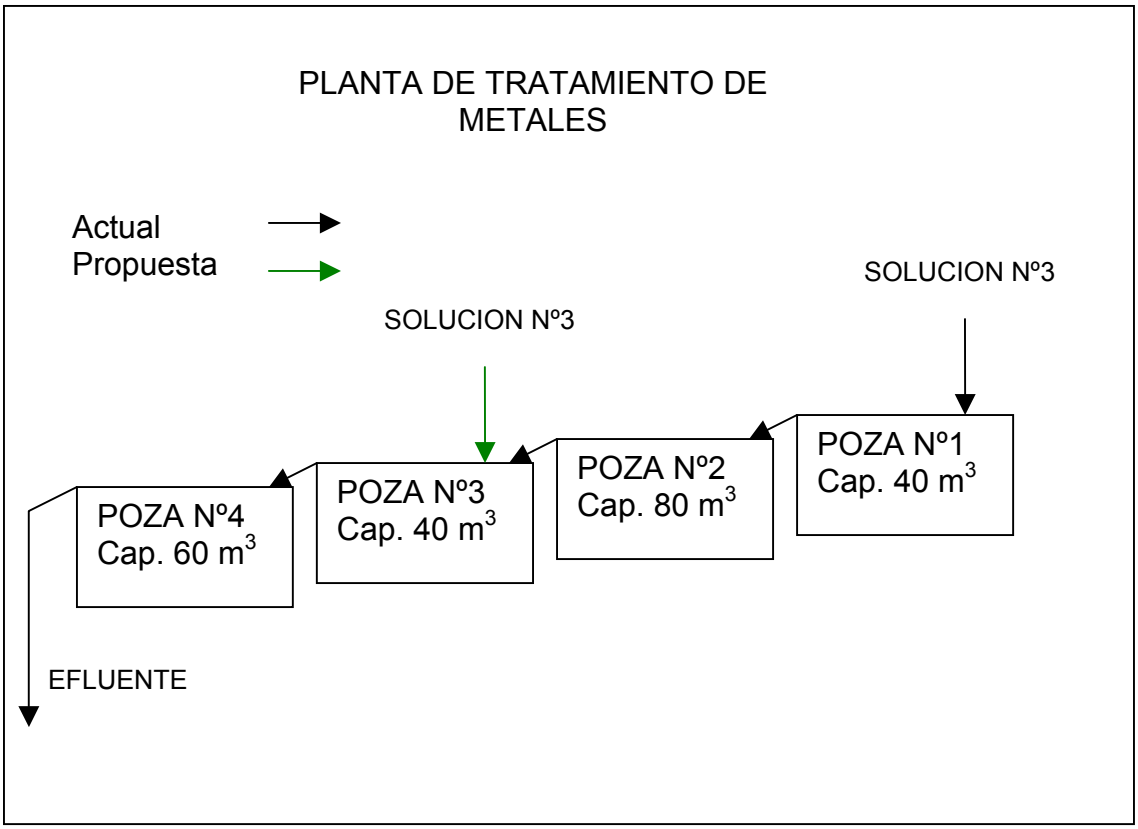
Velocidad promedio: 3.5 cm/min

Volumen de lodos: 10 ml/l (1% en volumen)

Nota.- Se anota la velocidad promedio debido a la dificultad de notar la interfase, sin embargo esta velocidad se refiere al tiempo en que se precipitan los lodos hacia el fondo de la probeta en una prueba estática convencional.

2) PRUEBAS EN OPERACIÓN DE PLANTA DE TRATAMIENTO DE METALES

Objetivo.- Disminuir el número de pozas de tratamiento en la sedimentación de lodos para tenerlas disponibles en el diseño de la planta de tratamiento de cianuro



Monitoreo de alcalinización en tratamiento en pozas de sedimentación

Fecha de monitoreo: 09 de Octubre del 2006

Caudal de la Solución Nº 4: 40 m^3/h

Tiempo de residencia en las pozas Nº 3 y 4: (60+40)/40 = 2.5 h

	As(mg/l)	Cu(mg/l)	Fe(mg/l)	Mn(mg/l)	Zn(mg/l)	pH FINAL
Ingreso	0.01	1.94	0.03	1.41	1.45	7.68
Salida	0.01	0.08	0.02	<0.01	0.08	9.5

4.6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.6.1 PROCESO DE OXIDACION CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y SULFATO DE COBRE

EFECTO DE LA RELACION H_2O_2 : CN

Según la química del proceso:

1. $CN^- + H_2O_2 + Cu = OCN^- + H_2O$

2. $M(CN)_4^{-2} + 4\ H_2O_2 + 2OH^- = M(OH)_{2\ (sólido)} + 4\ OCN^- + 4H_2O$

3. $2Cu^{++} + Fe(CN)_6^{-4} = Cu_2Fe(CN)_{6\ (sólido)}$

4. $OCN^- + 2H_2O = CO_3^{-2} + NH_4$

La estequeometría de la reacción Nº 1 y 2 demanda 1.3 g. de H_2O_2 por cada gr. de CNW (cianuro disociable en ácido débil). El efecto de variaciones en las relaciones H_2O_2:CN sobre una solución con contenido de cianuro y metales (solución Nº 1) es mostrado en la figura Nº 4.11 y 4.12. Aquí tanto la degradación de cianuro libre y cianuro total se incrementan al aumentar las relaciones H_2O_2:CNT (peróxido a cianuro total), la mayor relación de H_2O_2:CN en prueba (H_2O_2:CN = 8) resulta en valores de 0.2 mg/l de CN^- y 20 mg/l de CNT, utilizando un modelo de segundo orden de reacción se espera que alcance 1 mg/l de CNT (0.1 mg/l CN^-) en 10 horas.

El cuadro Nº 4.1 muestra resultados de degradación de cianuro a partir de una solución con contenido de cianuro y metales (solución Nº 2), la presencia notable de metales, como el Hierro, Sodio, etc que en conjunto con el cianuro forman los llamados hexacianoferratos (ferrocianuros $FeCN_6^{4-}$ y ferricianuros $FeCN_6^{3-}$), los cuales de acuerdo a los metales asociados formarán compuestos solubles como el ferrocianuro de sodio o potasio $(K,Na)_4FeCN_6$ e insolubles como el Cu_4FeCN_6 o $Fe_4(FeCN_6)_3$, debido a la alta concentración de peróxido los ferrocianuros se oxidan a ferricianuros variando su solubilidad que a la vez estos compuestos inestables se reducen fácilmente a ferrocianuros, esto se puede observar que a las 3 horas de tratamiento las soluciones residuales contienen 260.3 mg/l de cianuro total y luego a la cuarta hora suben a 467.23 mg/l de cianuro total, este efecto se repiten en todas las pruebas realizadas a esta solución (prueba Nº 1 y 2 para la solución Nº 2), este comportamiento se puede ver en figura Nº 3.3 (Diagrama de Pourbaix de Fe:CN).

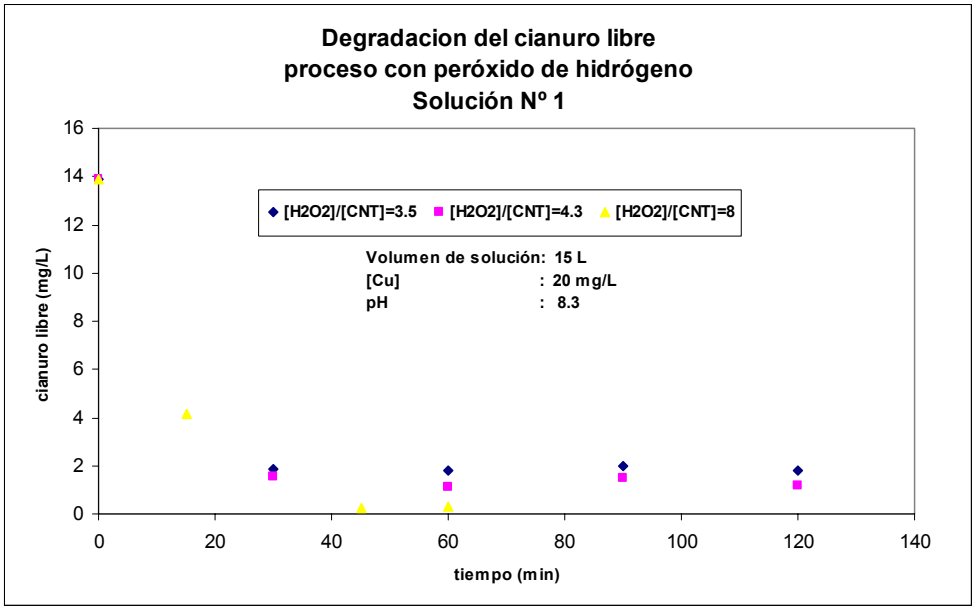


Figura 4.11 Efecto de la relación H_2O_2/CN en la degradación de Cianuro

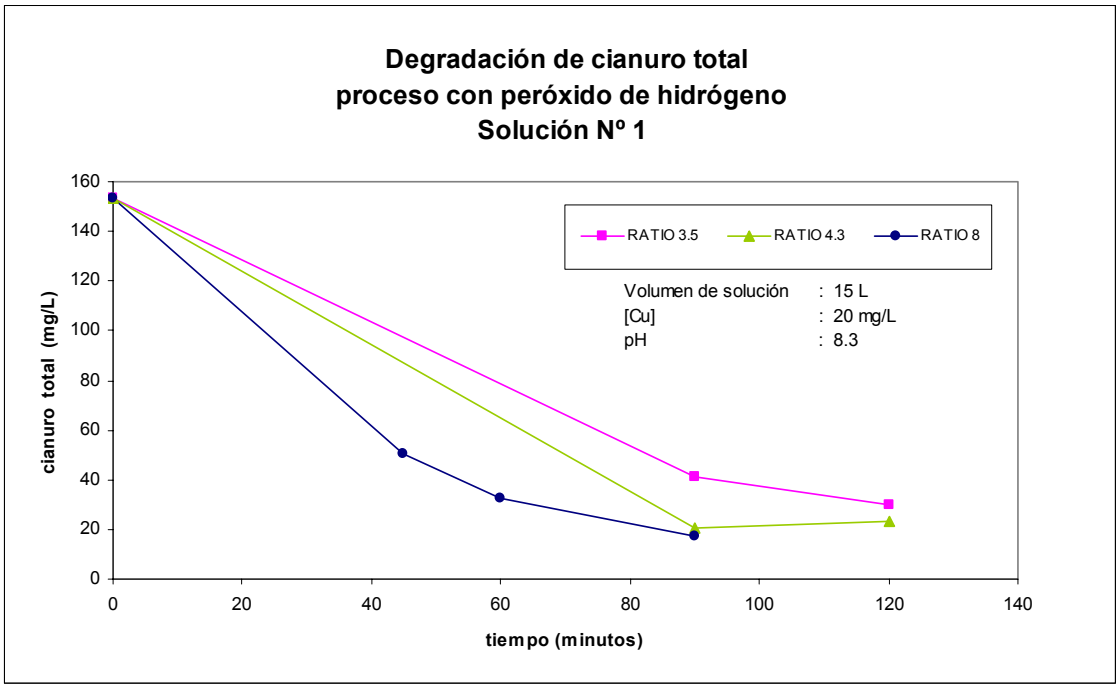


Figura 4.12 Efecto de la relación H_2O_2/CN en la degradación de Cianuro Total

CUADRO Nº 4.1 : Degradación de Cianuro de una solución con contenido de cianuro y metales solución (Solución Nº2)

Tiempo (h)	pH	CN^- (mg/l)	CNT (mg/l)	Fe (mg/l)	*$CN_{(Fe)}$ ppm
0	9.6	684	1578.72	381	1058.33
1	10.05	29.95	944.04	92.5	256.94
2	10.15	19.29	370.57	78.5	218.06
3	10.18	19.14	260.3	74.4	206.67
4	10.22	33.92	467.23	76.5	212.50
5	10.25	32.98	405.5	66.5	184.72
7	10.28	33.05	294.46	64.25	178.47
9	10.33	30.32	167.22	61.25	170.14

* $CN_{(Fe)}$: se refiere a la cantidad de cianuro asociada como máximo formando hexacianoferratos.

EFECTO DEL pH

En esta serie de experimentos, el pH de la solución fue variado de 7 (Condiciones normales) a 9.5 esto fue para la solución Nº 1, la concentración de cianuro total fue medida para ambas pruebas, resultando en similares valores de ba Nº 2 y 3), se noto mayor precipitado en la solución alinizada, de acuerdo ua

del cianuro acompl do precip an como h róxidos.

DE LA CONCENT ION D BRE

El efecto del cobre para la reacción Nº 1 es la de actuar como catalizador de la reacción, este efecto se puede observar en el cuadro Nº 4.2, aquí se realizaron pruebas variando la concentración de cobre de entre 12.5 y 37.5 mg/l de solución, es de anotar que la solución de prueba contenía una concentración de cianuro libre de 9.7 mg/l y 114 mg/l de cianuro total y una concentración de Cu:0.5 mg/l y Fe:1.3 mg/l.

CUADRO Nº 4.2 : Efecto de la relación de Cobre en la degradación con Peróxido de Hidrógeno

H_20_2/CNT	Cu (mg/l)	Tiempo(min)	CNT (mg/l)

Observando la ecuación Nº 3 la acción del ión cobre actuará también como precipitante, en la prueba Nº 1 para la solución Nº 2, se adicionó 375 mg/l de Cu a la solución que contenía 132 mg/l de Cu, las reacciones de oxidación liberan el ion Cu del cianuro WAD que luego precipitan debido al pH alto de la solución (pH=10.2) por otra parte el ión cobre reacciona con los hexacianoferratos formando compuestos insolubles.

4.6.2 PROCESO DE OXIDACION CON HIPOCLORITO DE SODIO

EFECTO DE LA CONCENTRACION DE HIPOCLORITO

Según la química del proceso:

1. $NaCN + NaOCl + H_2O = CNCl + 2\ NaOH$
2. $CNCl + 2\ NaOH = NaCNO + NaCl + H_2O$
3. $NaCNO + 4\ H_2O = (NH_4)_2CO_3 + Na_2CO_3$

Para la reacción Nº 1, se requiere 2.84 gramos de hipoclorito de sodio por cada gramo de cianuro, en cuadro Nº 4.3 se presentan 2 soluciones con contenido de cianuro y metales (solución Nº 1), estas soluciones fueron tratadas con concentraciones de hipoclorito de 60 y 90 mg/l, es importante notar que al incrementar la concentración de hipoclorito se evidenció la presencia de cloro residual después de 4 horas de tratamiento.

EFECTO DEL PH

El proceso debe funcionar a pH > 10.5 para evitar la volatilización del cloruro de cianógeno, a este pH esta sustancia se hidrolíza rápidamente según la reacción Nº 2, En el cuadro Nº 4.3 debe notarse que el pH de la solución tratada con un alto contenido de hipoclorito al final disminuye en mayor proporción en comparación con la otra solución en prueba (adición de 0.6 gr de cal en ambas pruebas para mantener el pH > 11), esto posiblemente sea a la reacción de cloración del amoniaco por un exceso de reactivo de cloro o hipoclorito, esto trae consigo un incremento de cloro residual generando nitrógeno gaseoso (ecuación 4), otra de las reacciones que puede influir es la oxidación del tiocianato (ecuación 5). Esta reacción demanda un adicional de reactivo además de la alcalinidad necesaria.

4. $(NH_4)_2CO_3 + 3\ Cl_2 + 6\ NaOH + Na_2CO_3 = N_2 + 6\ NaCl + 2\ NaHCO_3 + 6H_2O$

5. $2\ NaSCN + 8\ Cl_2 + 10\ Ca(OH)_2 = 2\ NaCNO + 2\ CaSO_4 + 8\ CaCl_2 + 10\ H_2O$

CUADRO Nº 4.3 : Efecto de la concentración de Hipoclorito en la degradación de Cianuro Libre

Tiempo Horas	60 mg-NaClO/l		90 mg-NaClO/l	
	pH	CN-	Ph	CN-
0.00	11.50	1.60	11.50	1.60
0.25	11.44	0.80	11.40	0.53
0.50	11.40	0.40	11.38	0.26
1.00	11.34	0.27	11.30	0.20
2.00	11.32	0.26	11.16	0.15
3.00	11.30	0.14	11.14	0.12
4.00	11.30	0.14	11.08	0.01

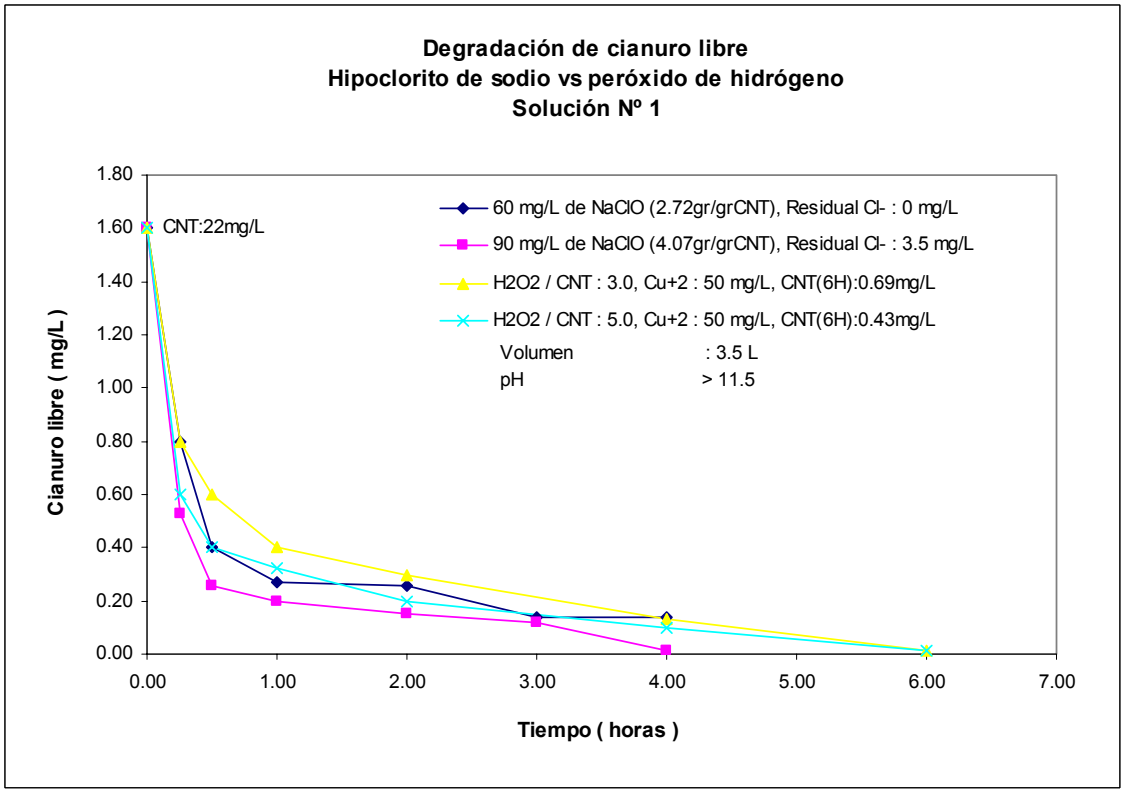


Figura Nº 4.13 Hipoclorito vs Peróxido de Hidrógeno en la degradación de Cianuro

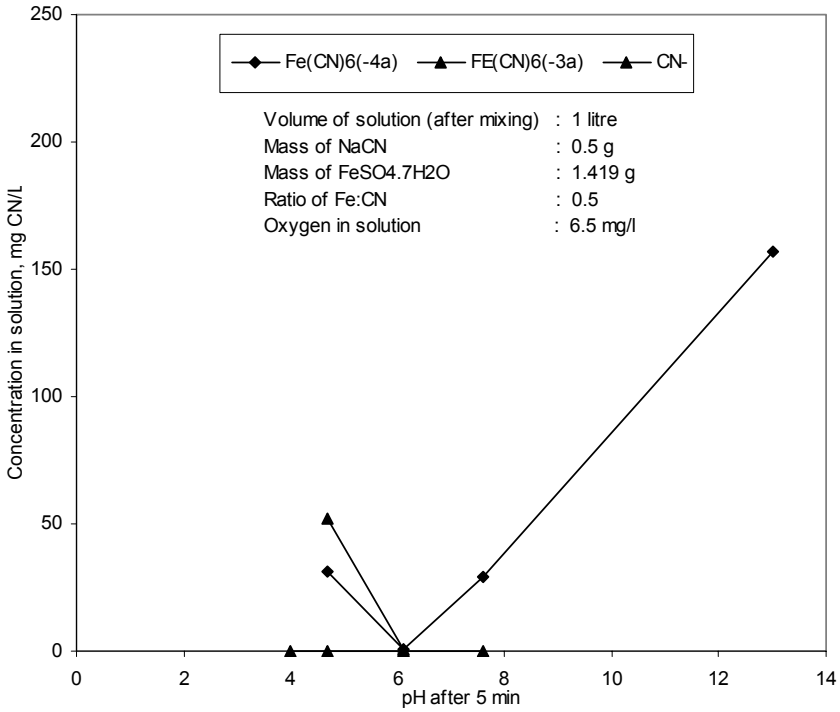


Figura 4.14 Efecto del pH en las especies en solución en el proceso con Sulfato Ferroso (Adams 1992)

4.6.3 PROCESO CON SULFATO FERROSO

EFECTO DE LA RELACION Fe: CN

La estequeometría de las reacciones 1 a 4 demandan 0.36 gr de hierro por cada gramo de cianuro, el hierro reacciona con el cianuro libre para formar hexacianoferrato (ferrocianuro), para luego formar compuestos insolubles, hexacianoferrato férrico en el caso de la reacción Nº 3. El efecto de variaciones en la concentración es notado en la figura Nº 4.15

1. $Fe^{2+} + 6CN^{-} = Fe(CN)_6^{4-}$
2. $7Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} = Fe_2Fe(CN)_6$
3. $3Fe_2Fe(CN)_6 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 (\downarrow) + 2Fe^{2+} + 4e^{-}$
4. $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} = 2H_2O$

EFECTO DEL pH

El efecto del pH para el proceso puede mostrarse en la Fig. Nº 4.14 (Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy), aquí se muestra que el pH óptimo para el proceso se encuentra a un pH = 6; sin embargo en la practica el pH queda determinado por la adición de sulfato ferroso. En la fig. Nº 4.15 muestra resultados entre pH 5.5 y 6, una de las pruebas se realizó a pH : 5 debido a la alta adición de reactivo ferroso, aquí se observó un cambio en la tendencia del proceso, esto puede ser explicado por el ataque ácido por las siguientes reacciones:

$Fe(CN)_6^{4-} + H_3O^+ = Fe(CN)_5H_2O^{3-} + HCN$

$Fe(CN)_6^{4-} + 6H^+ = Fe^{2+} + 6HCN$

EFECTO DE LA ADICION DE PEROXIDO

En la reacción Nº 3 y 4 se muestra las reacciones rédox, las pruebas fueron realizadas a 3500 msnm, el oxigeno disuelto en las soluciones de prueba fue de 4.6 mg/l, después de la adición de peróxido de hidrógeno en pequeñas proporciones fue de 6.1 mg/l, esto se manifestó en el cambio inmediatamente después de agregado el peróxido a la solución en prueba con sulfato ferroso a una coloración azul, que es evidencia de formación del precipitado azul de Prusia (reacción Nº 3). En las pruebas Nº 12 y 13 para la solución Nº 2 se puede notar el efecto de la adición de peróxido de hidrógeno.

EFECTO DE LA ADICION DE COBRE

Una variante al proceso de sulfato ferroso resulta en la adición de sulfato de cobre, debido a la gran insolubilidad del ferrocianuro de cobre $Cu_2(FeCN_6)$ en la figura Nº 4.15 se observa las mejoras del proceso con sulfato de cobre, sin embargo un inconveniente del proceso es que aumenta la producción de lodos, además de disminuir su velocidad de sedimentación en comparación con el proceso convencional.

4.6.4 PROCESO DE ADSORCIÓN CON CARBON ACTIVADO

Se sabe que el carbón es utilizado sólo para soluciones bajas en cianuro, por lo que su tratamiento suele ser utilizado para excesos de soluciones con trazas de cianuro, en nuestro tratamiento se prueba su performace en la solución de bajo contenido de cianuro y en soluciones de tratadas anteriormente con otros métodos.

EFECTO DE LA ADICION DE COBRE

El cobre actúa en la formación de complejos cianurados y que siendo de esta forma la manera en que se adsorbe sobre el carbón. En el cuadro Nº 4.5 Se muestra pruebas con y sin la adición de cobre, para la prueba con cobre se adicionó 50 mg de cobre disueltos en solución preparada anteriormente, el volumen de solución en prueba fue de un litro (solución Nº 1), se dejó 10 minutos en agitación para asegurar la formación de complejos para luego adicionar el carbón.

CUADRO Nº 4.5: Efecto de la adición de Cobre en la adsorción de Cianuro con Carbón Activado

SOLUCIÓN	pH	ANALISIS (mg/l)					
		Cu	Fe	Zn	As	Mn	CN total
Solución inicial	7.68	1.39	0.8	0.01	0.96	0.56	27.25
Sol. Tratada con carbón	9.35	0.03	0.5	0.01	0.58	0.1	21.04
Sol. Tratada con carbón + cobre	7.7	0.21	0.01	0.03	0.01	0.4	0.1

ALCANCES DE LA DEGRADACION CON CARBON

El carbón si bien es cierto adsorbe cianuro como complejos metálicos principalmente de cobre, también adsorbe metales, en la fig. Nº 4.16 se presenta la degradación de metales a partir de una solución con cianuro y metales (solución Nº 1), no se encuentra explicación para el incremento de iones de zinc, parece ser que el carbón libera zinc a las condiciones de pH en estudio. Por otra parte el mecanismo de contacto entre el carbón y la solución son factores principales en el proceso de adsorción, la Fig. Nº 4.17 Presenta la degradación de cianuro variando el mecanismo de contacto (con agitación y sin agitación).

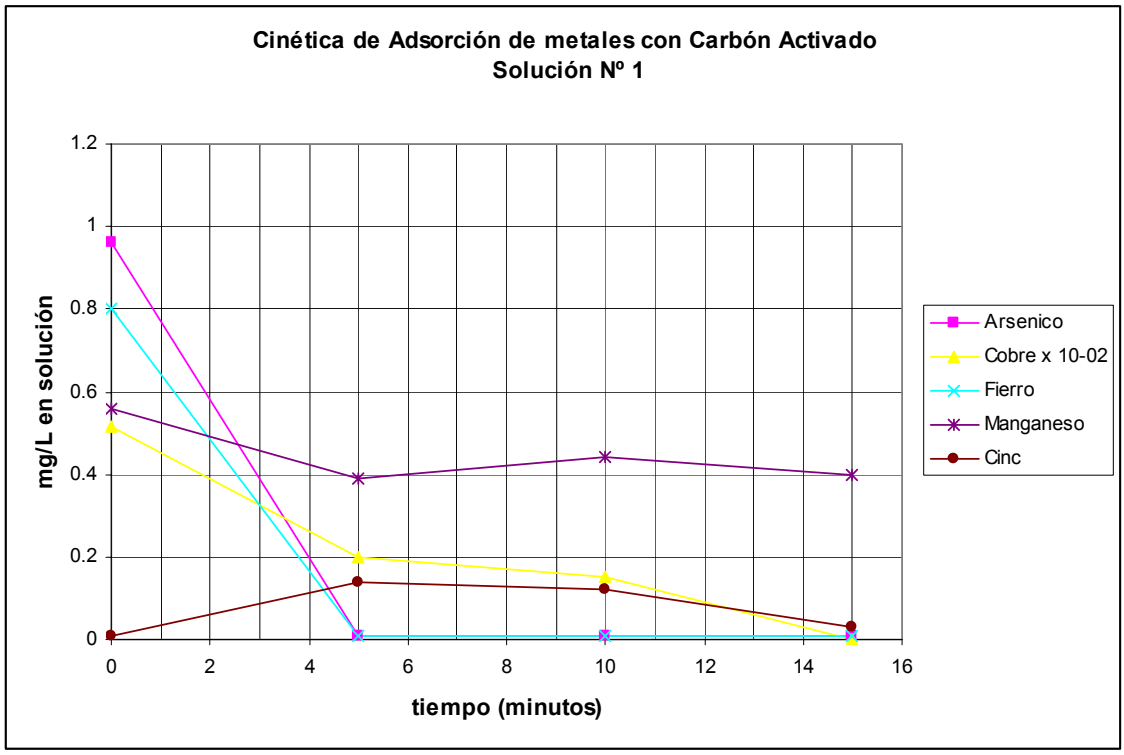


Figura Nº 4.16 Cinética de adsorción de metales con carbón a partir de una solución cianurada

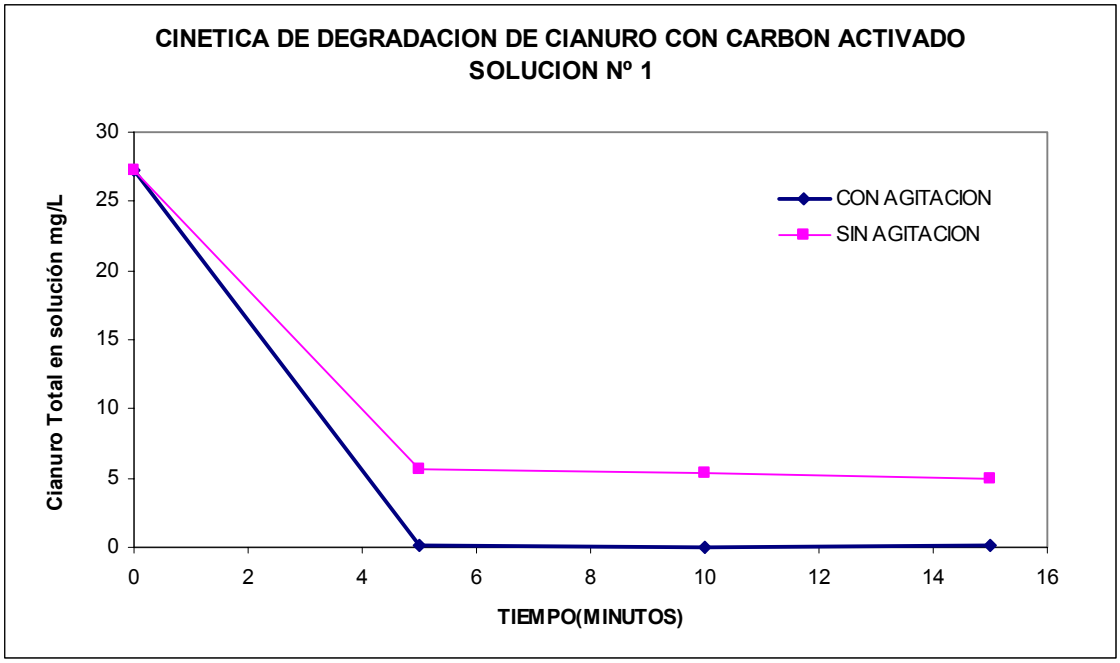


Figura Nº 4.17 Efecto de la agitación en la adsorción de cianuro con Carbón Activado

4.6.5 ANÁLISIS DE LA REMOCIÓN DE METALES CON SULFATO FERROSO

El siguiente análisis trata de explicar el proceso de remoción de arsénico de la solución Nº 2 cuando esta es tratada por el proceso de Sulfato Ferroso.

QUIMICA DEL ARSENICO EN SOLUCIONES

El arsénico puede estar en soluciones acuosas tanto como Arsenito ó como Arsenato, la valencia de las especies dependen del pH de la solución y del estado de oxidación. El arsenato existe en cuatro formas en soluciones acuosas dependiendo del pH: H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{-2}$, AsO_4^{3-}. De la misma forma el Arsenito existe en tres diversas formas: H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{-2}$. En la figura Nº 4.18 se muestra la estabilidad del Arsénico en soluciones (Diagrama de Pourbaix para el sistema As-H_2O a 25ºC)

Para nuestro caso el rango de pH de experimentación es de 5 a 7 por lo que las especies predominantes son: $H_2AsO_4^-$(Arsenato) y H_3AsO_3(Arsenito).

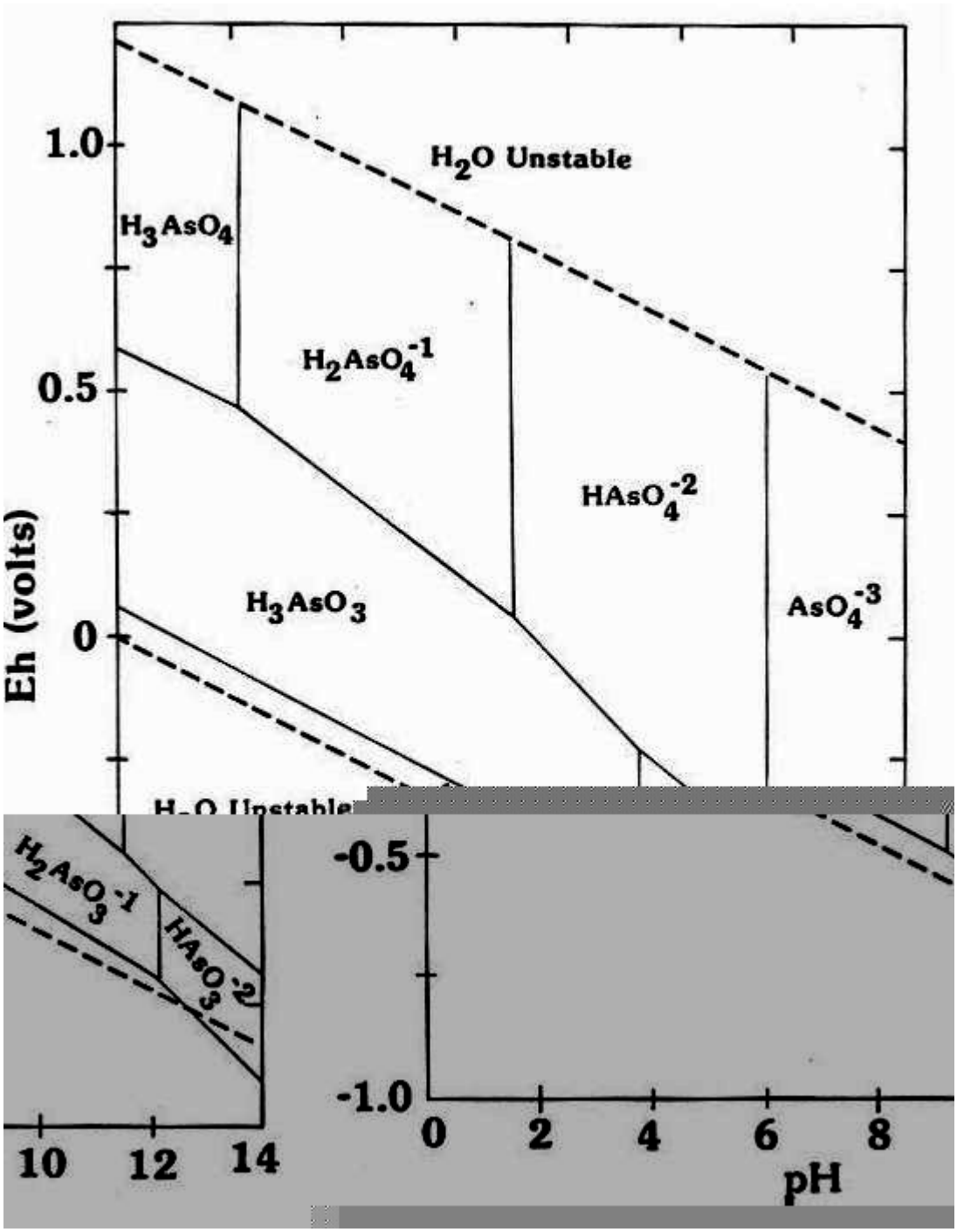


Figura 4.18 Diagrama de Pourbaix para el sistema As-H_2O a 25ºC

MEDIO DE ADSORCIÓN (FEOOH)

La adición de iÓn ferroso producto de la hidrólisis del sulfato ferroso se oxida de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 3H_2O \rightarrow 2FeOOH + 4H^+$$

La proporción de oxidación de Fe^{+2} es lenta a pH menores de 6 y crecen a pH mayores a este valor. (ver figura Nº 4.19)

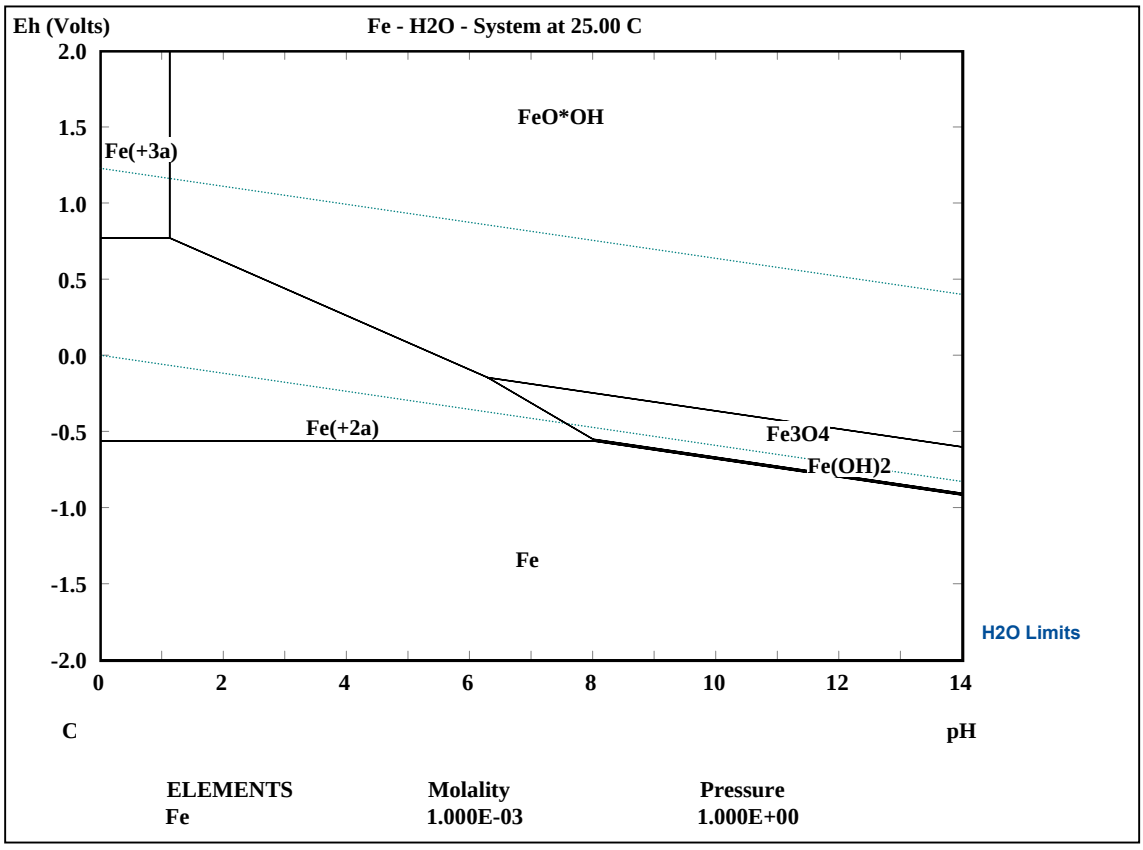


Figura 4.19 Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H_2O a 25ºC

PUNTO CERO DE CARGA (FeOOH)

La especie formada Goetita (FeOOH) presenta una carga superficial positiva (a pH menores de PZC=7.8) (Figura 4.20)

Para interpretar la forma en que se adquiere la carga en la superficie de FeOOH nos valemos de los modelos de adsorción para los oxidos de Hierro en soluciones (FeOH):

$$\equiv FeOH + H^+ \leftrightarrow \equiv FeOH_2^+$$

$$\equiv FeOH \leftrightarrow \equiv FeO^- + H^+$$

La carga neta de la superficie queda determinada por las concentraciones positivas y negativas del grupo hidróxil. De acuerdo con las especies a adsorber determinaran la carga neta de FeOH

De acuerdo con el análisis de Arsénico las especies predominantes al rango de pH en estudio (pH: 5.0 -7.0) serán $H_2AsO_4^-$ y H_3AsO_3. Este proceso de adsorción por FeOOH remueve eficientemente el As(V) y medianamente el As(III) sin embargo la adición de Peróxido de Hidrógeno promueve la oxidación de As(III) a As(V) explicando así la remoción de Arsénico en las pruebas de degradación de cianuro y metales con sulfato ferroso.

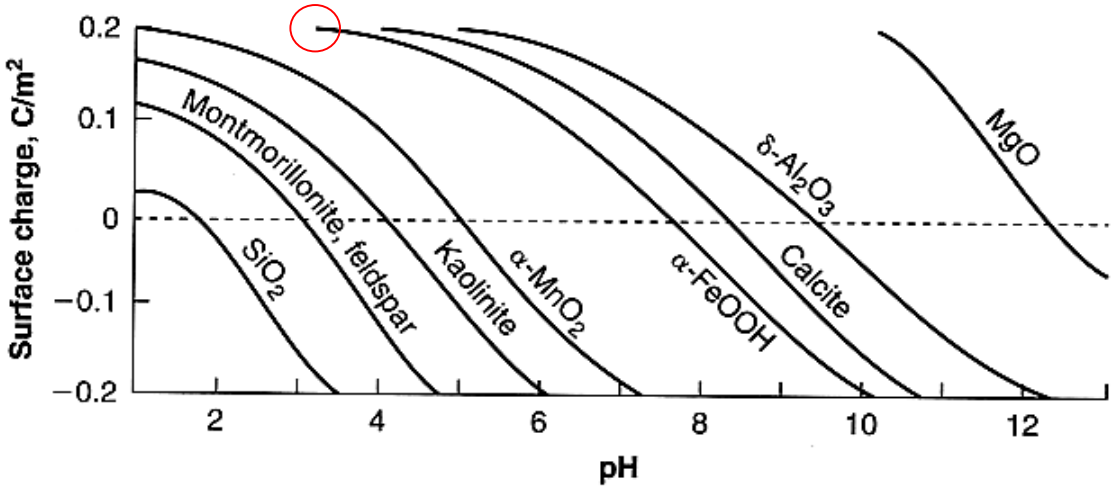


Figura 4.20 punto cero de carga de medios adsorventes (FeOOH)

REMOCION DE METALES PESADOS

La remoción de iones Plomo, Cobre y Cinc de la solución Nº 2 en las pruebas de degradación de cianuro y metales con sulfato ferroso pueden explicarse debido a los mismos fenómenos de adsorción mostrados anteriormente (ver figura Nº 4.21)

Los iones de Manganeso forman similares sustancias al caso analizado de Hierro (Oxidos de Manganeso) siendo estables una rango alto de pH, condiciones de prueba (potencial y pH: 5-7), pudiendo fácilmente precipitar.

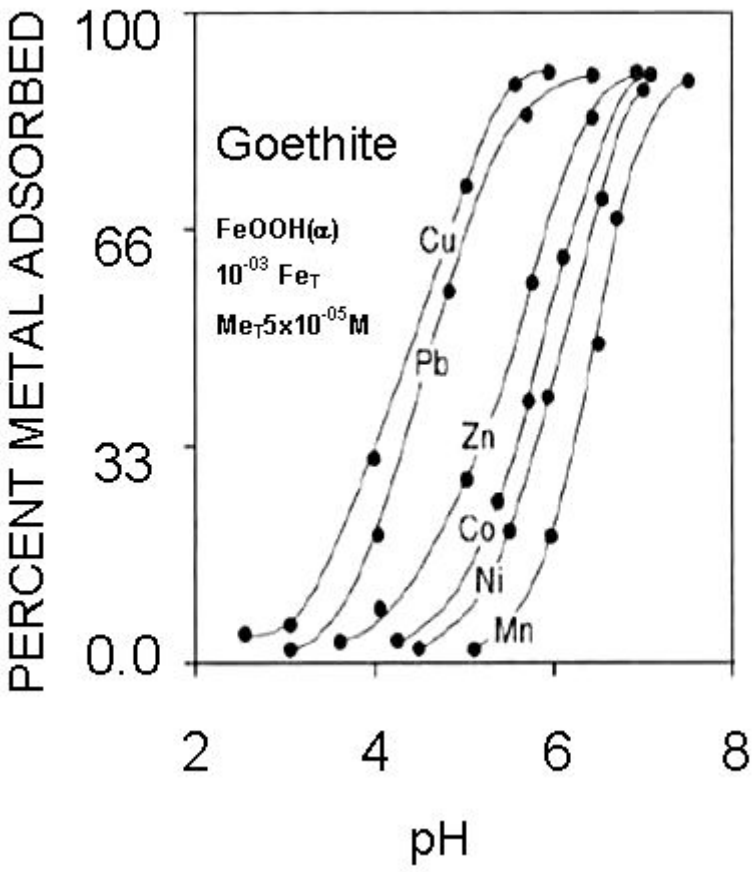


Figura Nº 4.21 Adsorción de metales pesados por FeOOH

4.6.6 ALCANCES DE LA DEGRADACION DE CIANURO Y METALES POR PROCESOS COMBINADOS.

CUADRO Nº 4.6 : Alcances de la eliminación de cianuro y metales con peróxido de hidrógeno y alcalinización (Solución Nº 1)

Etapa de oxidación con peróxido de hidrógeno: $[H_2O_2]/[CN]=3$, $[Cu^{+2}]=50mg/l$

Etapa de precipitación: CaO = 0.1g/l

Etapa	Tiempo (horas)	pH	As mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	Zn mg/l	CN- (ppm)	CNT (ppm)
Solución Nº1 (sin tratamiento)	-	7.90	0.01	2.67	0.57	1.6	2.3	1.60	22.09
Oxidación: H2O2	6	6.29	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.69
Precipitación: CaO	0.25	9.5	<0.01	0.03	0.15	<0.01	0.02	ND	ND

ND : No determinado

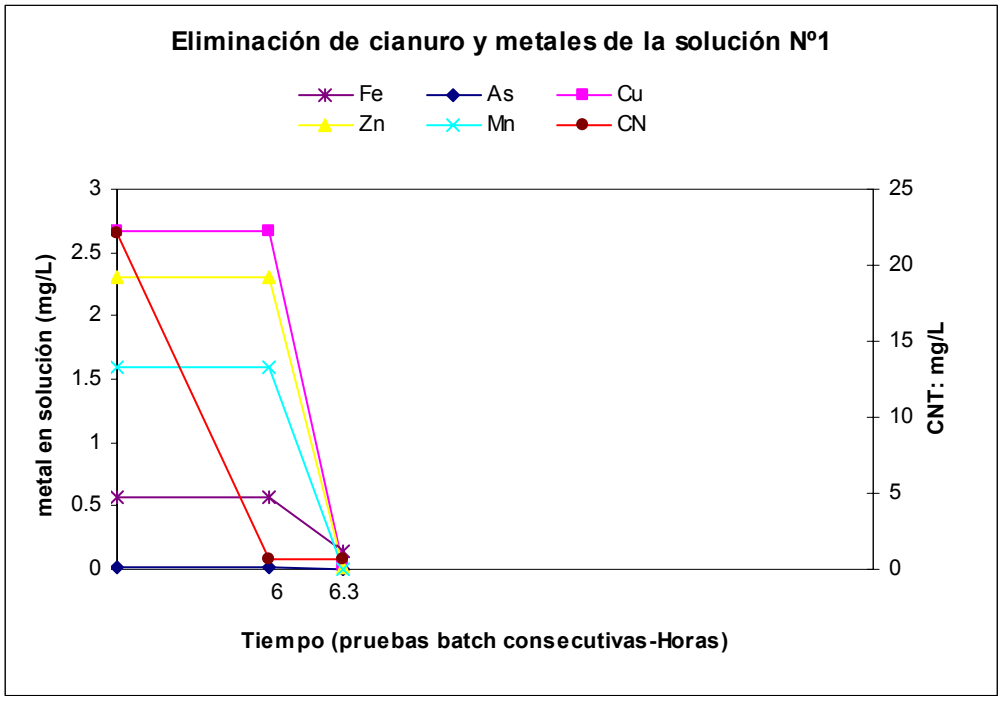


Figura Nº 4.22 Curvas resumen de destrucción de cianuro y eliminación de metales de la solución Nº 1

CUADRO Nº 4.6 : Alcances de la degradación de cianuro y eliminación de metales por procesos secuenciales (Solución Nº 2)

1era. Etapa: Precipitación con sulfato ferroso: Fe:CN=0.85, H_2O_2=0.33mg/l, pH=5.5, tiempo=1 h

2da. Etapa: Oxidación con Peróxido de hidrógeno: H_2O_2/CN=5.8, pH=5.9, Tiempo=2 horas

3ra. Etapa: Adsorción con carbón activado: Carbón: 50g/l, pH=7.16, Tiempo= 30 min

	Tiempo (Horas)	pH	CN total mg/l	As mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	Zn mg/l
Solución Nº2	0	10.8	1310.17*	128.6*	123.4*	380.5*	<0.01*	280*
1era etapa	1	5.5	122	0.05	5.3	0.54	0.04	0.6
2da etapa	2	5.9	4.6	0.01	0.81	0.6	<0.01	0.22
3era etapa	0.5	7.2	0.84	<0.01	0.26	0.58	<0.01	0.12

* Valores referenciales en función a análisis anteriores de la solución Nº 2.

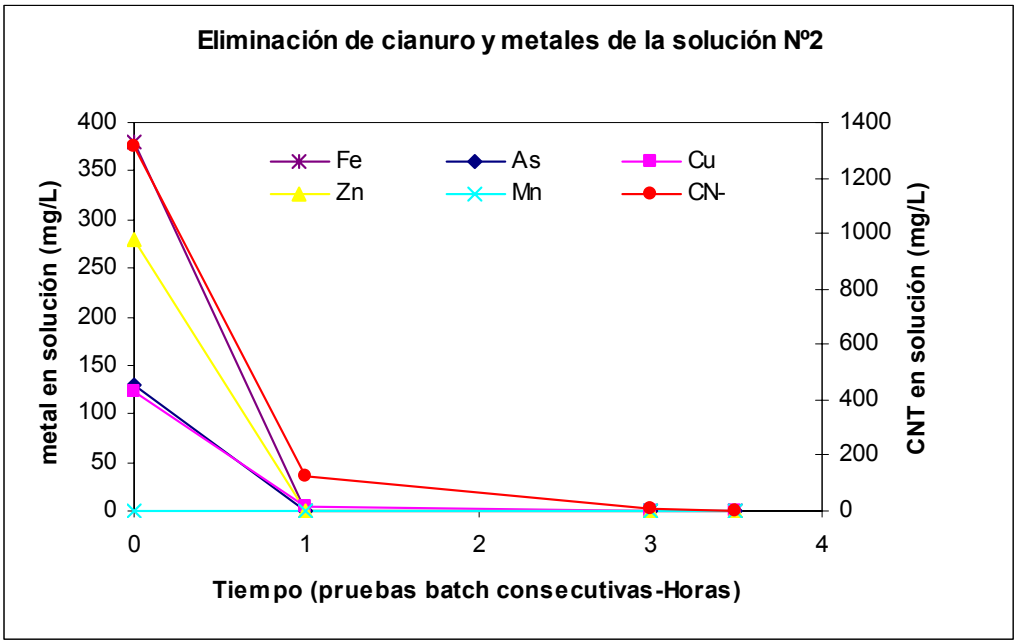


Figura Nº4.23 Curvas resumen de destrucción de cianuro y eliminación de metales de la solución Nº 2

4.7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- *El proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno* concluye que la cinética de reacción se ve altamente influenciada por la concentración de peróxido. La concentración de cobre influye como catalizador sólo hasta una concentración moderada no siendo importante en concentraciones mayores (esto debe considerar que deben realizarse pruebas para cada solución a tratar por este proceso si es requerido la optimización). El pH no influye en el proceso.

- *El proceso con hipoclorito de sodio* concluye que en comparación con el proceso con peróxido de hidrógeno tiende a ser un poco menos oxidante ($E^{o}_{Hipoclorito}$ = 1.48v, E^{o}_{H2O2} =1.77 v); sin embargo a los pocos minutos de tratamiento ocurre una rápida reacción para luego tener un comportamiento similar al proceso con peróxido, algo importante es que al incrementar la concentración de hipoclorito en la solución a tratar incrementa también la concentración de cloro libre residual, además de disminuir en mayor proporción el pH, por lo que se presenta como un tratamiento eficaz para el cianuro, pero no versátil por los motivos anteriormente mencionados.

- *El proceso con carbón activado* concluye que es un proceso para concentraciones bajas de cianuro (aprox. 15 - 20 mg-CN/L), incrementa la eficiencia de adsorción por cianuro con la adición de cobre a la solución a tratar y que es de la forma como complejos de cobre

cianurados como se adsorben en el carbón, la eficiencia de adsorción se ve influenciada fuertemente por el mecanismo de contacto entre el carbón y la solución, el carbón resulta ser un mecanismo fuerte para la adsorción de metales pesados.

- *El proceso con sulfato ferroso* concluye que las condiciones óptimas para la formación de Azul de Prusia para una solución con concentraciones altas de cianuro y metales (solución Nº 2):

  pH : 5.5 a 6.5

  Fe/CN : 0.85 a 1

  El proceso con sulfato ferroso acompleja al cianuro libre; sin embargo a condiciones óptimas del proceso (pH=5.5-6.5) un porcentaje de los complejos débiles disociables en ácido (CNW) se disocien en cianuros libres que a su vez son acomplejados a ferrocianuros insolubles, en la práctica el pH queda determinado por el sulfato ferroso (es de esta manera la cual se optimizó el proceso en esta investigación), es necesario profundizar la investigación buscando disminuir el consumo de sulfato ferroso adicionando algún ácido.

- La adición de peróxido de hidrógeno al proceso indica un incremento en la cinética del proceso evidenciándose en un instantáneo cambio de color inmediatamente después de adicionado el peróxido, la adición de peróxido resulta de un incremento de oxigeno disuelto en la solución de 4.6 a 6.1 mg/L necesario para la formación del azul de prusia, sin

embargo hay que tener en cuenta que una alta adición de peróxido puede oxidar al ferrocianuro a ferricianuro y al ion Hierro divalente a formas oxidadas de hierro, reduciendo así la relación Fe:CN.

- La adición de cobre resulta en la formación de un precipitado altamente insoluble de ferrocianuro de cobre Cu_2FeCN_6, lo cual mejora la eficiencia de remoción de cianuro de la solución, pero incrementa la cantidad de precipitado tanto en volumen como en peso además de disminuir considerablemente la velocidad de sedimentación.

- El precipitado que se forma en la reacción entre el cianuro y el sulfato ferroso es azul de Prusia $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, este precipitado insoluble es estable en un intervalo de pH de 1 a 7 (aquí se probó sólo de 5 a 7), pero es inestable en solución alcalina, descomponiéndose rápidamente para formar $FeCN_6^{4-}$ en solución y este forma varios óxidos de hierro insolubles $Fe_2O_3.nH_2O$ (n=1-3) a valores de pH mayores a 7.

- Se recomienda analizar los lodos producidos por el proceso de Sulfato Ferroso a fin de definir la composición (análisis químico) de los mismos los cuales se pueden complementar con realizar un análisis por difracción de rayos X a fin de determinar las especies presentes en el lodo y así poder ofrecer una distribución de especies por cálculos de balance.

- La remoción de Arsénico de la solución Nº 2 por la adición de sulfato ferroso es debido a la formación de FeOOH (Goetita) en la cual las especies de Arsénico presentes en la solución a las condiciones de potencial y pH se adsorben en su superficie.

- La remoción de cianuro en la segunda etapa (proceso con peróxido de hidrógeno) de los procesos secuenciales para la solución Nº2 se debe claramente por oxidación de cianuro wad a cianato, los cationes liberados por la oxidación como el Manganeso y Hierro formaran óxi-hidróxidos que adsorberán a las especies de metales pesados (Pb, Cu y Zn) en el caso de Cinc debido al incremento progresivo de pH al pasar de la primera etapa (proceso con sulfato ferroso pH: 5.5 -6.5) hacia la segunda etapa (proceso con peróxido de hidrógeno pH: 6.5 – 7.5) promoverá la formación de óxidos de zinc.

- La remoción de cianuro en la tercera etapa (carbón activado) para la solución Nº2 es por adsorción de los complejos fuertes ($AuCN_2^-$, $AgCN_2^-$) y de los formados por la adición de cobre ($CuCN_2^-$) además de los metales remanentes de la segunda etapa (proceso con peróxido de hidrógeno).

CAPÍTULO 5

EVALUACION INDUSTRIAL

5.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LOS PROCESOS SELECCIONADOS

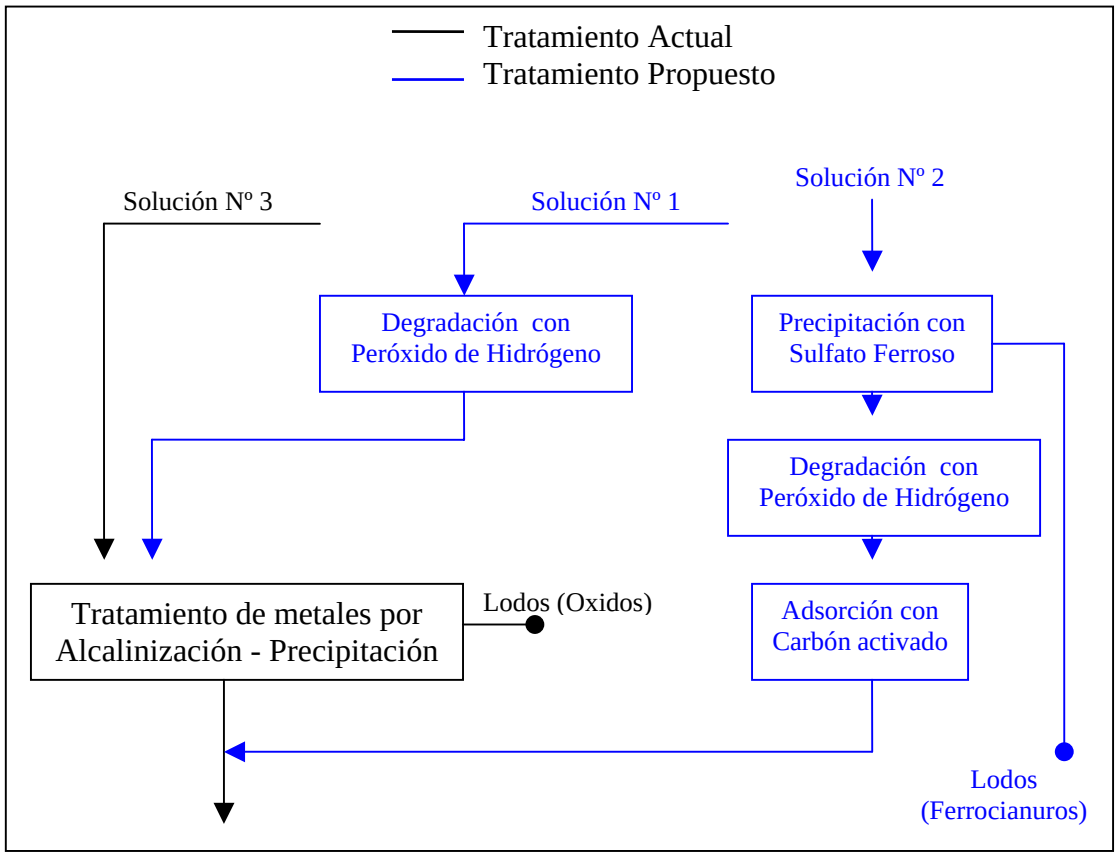


Figura Nº 5.1 Diagrama de procesos para el tratamiento de las soluciones en estudio

5.2 DISEÑO DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE SOLUCIONES CIANURADAS

El diseño para el tratamiento de efluentes de cianuro requiere la apreciación de los siguientes elementos:

- Cuales son las condiciones legales locales de los límites de cianuro y otros contaminantes? Y de acuerdo con las carácterísticas del cuerpo receptor de aguas.
- Cuales son los rangos o fluctuaciones de la composición de los efluentes generados por el tratamiento?
- Establecer el balance de aguas de la planta, cuanto de efluente generado puede recircularse sin tratamiento y cuanto de efluente tratado puede ser recirculado al proceso (agua re-usada)?
- Habrá tanques u otro tipo de reactores? Evaluar la posibilidad de la degradación natural.
- El tratamiento será continuo, por periodo, o de emergencia?

Cada una de las recomendaciones son los requerimientos básicos para el tratamiento. El siguiente paso es la selección del proceso, se tendrán que tener a continuación:

- Eficiencia de la remoción de cianuro y otros contaminantes, debajo de los limites legales permisibles.
- Tiempo de reacción: Tiempo de residencia deberá ser lo más corto posible.
- Riesgo operacional: evolución de vapores de HCN,CNCl,etc.
- Generación de elementos tóxicos: elementos orgánicos clorados, cloraminas, sulfitos, amonios, etc.
- Capital de inversión en la planta de tratamiento.
- Costos de operación: químicos, energía, fuerza de trabajo, mantenimiento, derechos de patente en el proceso.
- Costos asociados de trabajo: Investigación, factores de operación en función al agua reusada y el tiempo de vida de la operación.
- Control de procesos: manual o automático.
- Flexibilidad del proceso: Capacidad de respuesta frente a variaciones en la composición y flujo de efluentes.

Para el diseño de la planta de tratamiento de la solución Nº 1 por Peróxido de hidrógeno se considera un tratamiento continuo, y en el caso de tratamiento de la solución Nº 2 se considera un tratamiento por motivos de emergencia o en forma periódica por motivos de las precipitaciones.

5.2.1 DATOS DE LABORATORIO NECESARIOS PARA EL DISEÑO

En esta parte se detallará las pruebas, cálculos y parámetros necesarios adicionales a las pruebas de detoxificación de efluentes.

TIEMPO DE REACCION Y NUMERO DE REACTORES

De acuerdo con la figura Nº 5.1 se tratan de procesos de oxidación para la solución Nº 1, mientras que para la solución Nº 2 se tratan de procesos secuenciales (tratamiento periódico y/o emergencias), la solución Nº 3 se trata por alcalinización y precipitación (planta actualmente en operación). Aquí se estudiará el caso de la oxidación con peróxido de hidrógeno para la solución Nº1.

Caso analizado: oxidación con peróxido de hidrógeno (solución Nº1)

Para una dada temperatura, la reacción irreversible de cianuro con peroxido de hidrógeno sigue el siguiente modelo:

$CN^- + H_2O_2 = CNO^- + H_2O$

Con la siguiente ecuación cinética:

$-d[CN^-]/dt = K[CN^-]^2$

La ecuación integrada:

$[CN]=[CNo]/(1+K[CNo]\ t)$

A continuación se analizará para el caso de la solución Nº 1, en donde la composición varía en:

CNT (mg/l) : 22.09 – 153.17

CN^- (mg/l) : 1.60 –13.66

Anteriormente se realizó las regresiones para el modelo de segundo orden cono variables de entrada de cianuro libre (CN-) y el tiempo (horas), las variables de salida son la constante K (miligramo de CN x h)$^{-1}$ x l

CUADRO Nº 5.1 Datos de prueba utilizados en el ajuste por *Solver*

Tiempo (horas)	CN	CNest	$(CN - CNest)^2$
0.00	1.60	1.5847400	0.000232867
0.25	0.80	0.8649221	0.004214881
0.50	0.60	0.5947677	2.73766E-05
1.00	0.40	0.3660806	0.001150526
2.00	0.30	0.2069425	0.008659692
4.00	0.13	0.1106991	0.000372526
6.00	0.01	0.0755587	0.004297944
		Σ	0.018955813

Resultados de Solver:

K	2.10062053
CN_0	1.58474001

Redefiniendo la ecuación:

$t = ([CN_0]-[CN]) / (K[CN_0][CN])$

Esta es la ecuación que se utilizará para simular la oxidación de $[CN_0]$=1.60mg/l de cianuro libre a 0.1 mg/l en un proceso batch (límites permisibles), la solución usada para el modelo fue la solución Nº1 y a condiciones de Tº=12 ºC, pH=6.5, H_2O_2/CNT=(0.24)/(22.09x3.5)=3.1, Cu=42mg/l

En estas condiciones:

t = (1.6-0.1)/(2.1x1.6x0.1)=4.46 h

Sin embargo para un sistema continuo este tiempo relativamente corto se incrementa para el caso de una reacción de segundo orden.

La ecuación para un sistema continuo, considerando flujo pistón en los reactores es la siguiente(Levenspiel O.1972):

$T = V/v_o = C_{Ao}\, X/r$

Donde:

T: tiempo de residencia

V: Volumen del reactor

v_o: Flujo inicial

C_{Ao}: concentración inicial del reactante A

X : conversión = $(C_{Ao} - C_{Af})/C_{Ao}$

r: Velocidad de reacción $(-dC_A/dt)$

En el particular caso de la oxidación con peróxido de hidrógeno, en el que:

$-r = -d[CN-]/dt = K[CN]^2$

La ecuación a usar será:

$T = X/K(1-X)^2[CNo]$

Los resultados se muestran en el cuadro Nº 5.2, y la interpretación grafica en la Fig Nº 5.2

CUADRO 5.2 Tiempos de residencia variando las conversiones en un solo reactor

Continuo	**1 mixer**		
X	-1/r	CN^-	DTR (h)
0	11.16	1.60	0.00
0.1	13.77	1.44	0.04
0.2	17.43	1.28	0.09
0.3	22.77	1.12	0.18
0.5	44.63	0.80	0.60
0.8	278.94	0.32	5.95
0.9	1115.74	0.16	26.78
0.91	1377.46	0.14	33.43
0.92	1743.35	0.13	42.77
0.93	2277.02	0.11	56.47
0.94	3099.28	0.10	77.69
0.95	4462.97	0.08	113.06

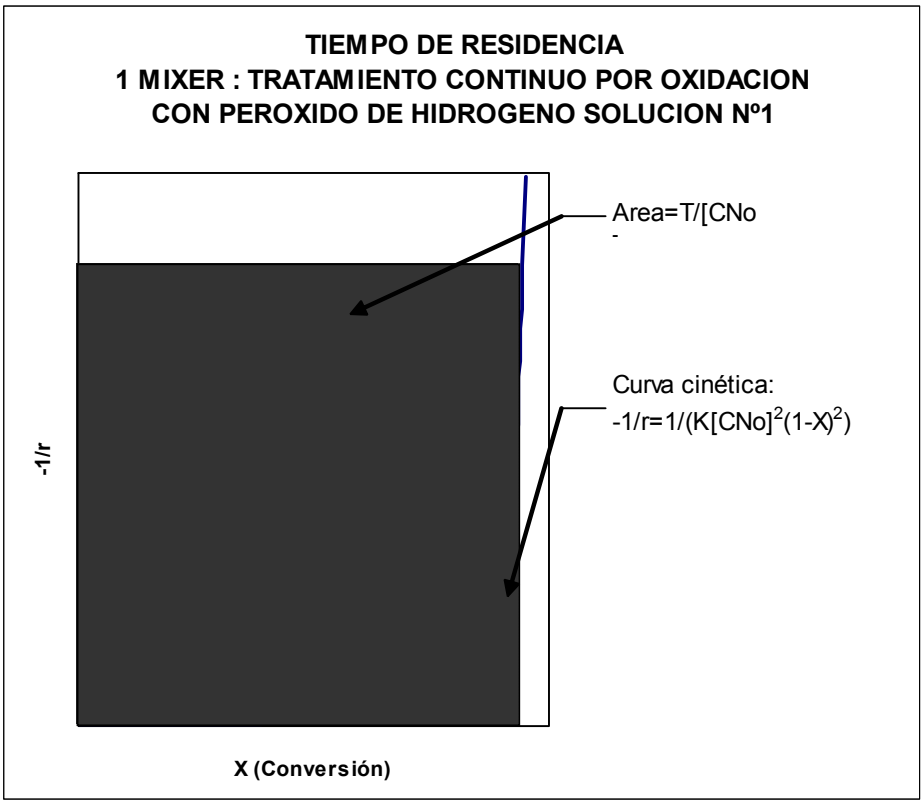


Figura Nº 5.2 Cálculo gráfico para el tiempo de residencia para un reactor

Es extraño como puede diferir cuando se tarta de un sistema continuo 77 horas de tiempo de residencia con 4.46 horas para disminuir de 13.60 mg/l a 0.1mg/l (Conversión = 0.94).

Oxidación en una serie de reactores.

El tiempo de residencia requerido para una conversión Xi en un tanque de agitación de mezcla perfecta puede ser calculado por el área en un diagrama de (-1/r) vs X de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Area = Xi\ (-1/r) = T / [CNo]$$

La curva de (-1/r) vs X es la gráfica que representa la ecuación de segundo orden:

$$-r = -d[CN-]/dt = K[CN]^2$$

Que expresado en términos de conversión ([CN]=[CNo](1-X))

$$-1/r = 1 / (K[CNo]^2(1-X)^2)$$

Si dos o más reactores son puestos en serie el tiempo de residencia de cada agitador será:

$$Area_i = (X_i-X_{i-1})(-1/r) = T_i/[CNo]$$

Esto es mostrado en la Fig. Nº 5.3 para dos reactores.

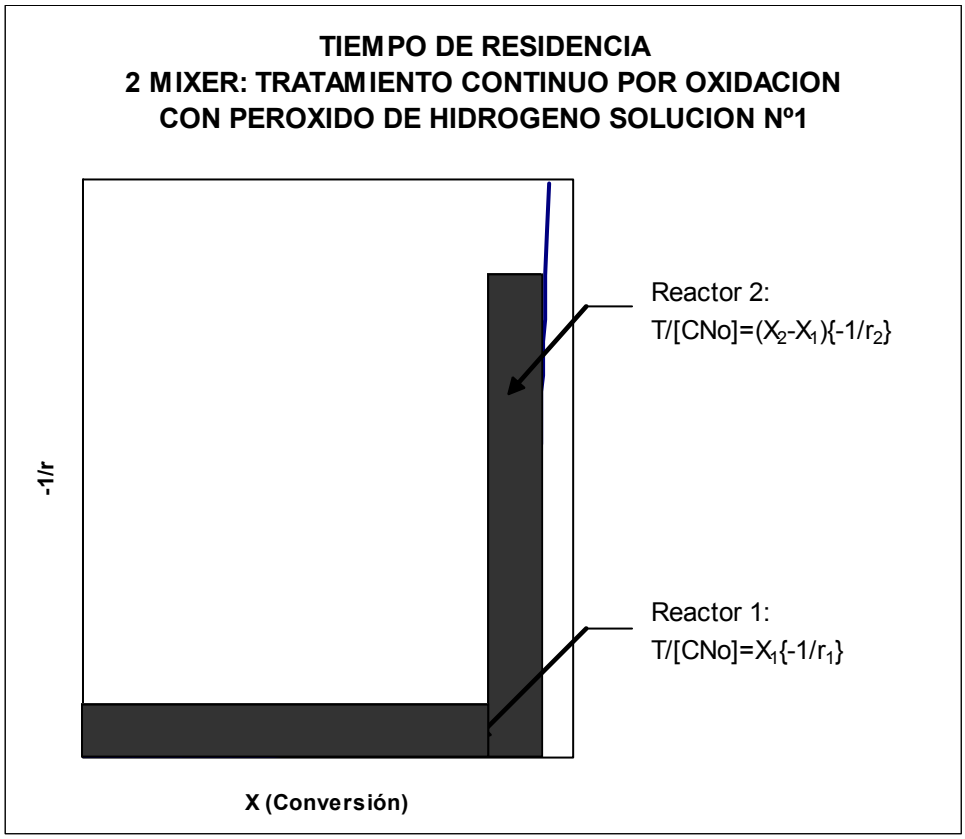


Figura Nº 5.3 Cálculo gráfico para el tiempo de residencia para dos reactores continuos en serie

El cuadro Nº 5.3 presenta la simulación a partir de 2 reactores en serie para una conversión de 0.94 ($[CN_f]$=0.1 mg/l).

CUADRO Nº 5.3: Si ción de tiempos de residencia en dos reactores ontinuos en serie

Esta simulación muestra:

es posible que se trate con un pequeño tanque, en este caso de 1.12 horas (conversión 60%) de tiempo de residencia para luego ser tratado en un espesador de 28.1 horas de tiempo de residencia.

2. Otra observación es : El tiempo total para un reactor uno de tiempo de residencia de 2.31 horas y un segundo reactor de 19.84 horas es:

mejor que las 77 horas de tiempo de residencia de un

Oxidación en 3 reactores en serie

Para nuestro caso la variación de composición de la solución en estudio fue de:

CNT : 153.15 mg/l, CN^- : 13.88 mg/l

TIEMPO(min)	CN^-
0	13.88
30	1.54
60	1.12
90	1.5
120	1.19

Después de la regresión con los datos anteriores a un modelo de segundo orden, con las condiciones de la prueba Nº 5 (solución Nº 1), se obtienen los siguientes resultados:

Son: K=0.013878 (miligramo de CN x min)$^{-1}$ x l

CUADRO 5.4 Simulación de tiempos de residencia en 3 reactores en serie ([CN_f] expresado en mg/l)

Reactor 1									
H_2O_2/CNT:4.3									
X	CN-	DTR1 (h)							
0.000	13.88	0.0	**Reactor 2**						
0.700	4.16	0.7	H_2O_2/CNT:4.3						
0.800	2.78	1.7	X	CN-	DTR_2 (h)				
0.845	2.15	3.0	0.845	2.15	0.0				
0.850	2.08	3.3	0.850	2.08	0.0	**Reactor 3**			
0.900	1.39	7.8	0.900	1.39	0.5	H_2O_2/CNT:		4.3	8
0.920	1.11	12.4	0.920	1.11	1.0	X	CN-	DTR3 (h)	DTR3 (h)
0.930	0.97	16.4	0.947	0.97	3.1	0.947	0.97	0.0	0.0
0.960	0.56	51.9	0.960	0.56	6.2	0.960	0.56	0.7	0.6
0.980	0.28	212.0	0.980	0.28	29.2	0.980	0.28	7.1	6.5
0.990	0.14	856.5	0.990	0.14	125.5	0.990	0.14	37.2	33.7
0.993	0.10	1611.7	0.993	0.10	239.8	0.993	0.10	74.2	67.1

CUADRO 5.5 Simulación de tiempos de residencia en 3 reactores en serie (Adicionando un extra de peróxido en el reactor 2)

Reactor 1								
H_2O_2/CNT:4.3								
X	CN^-	DTR1 (h)						
0.000	13.88	0.0	**Reactor 2**					
0.700	4.16	0.7	H_2O_2/CNT:8					
0.800	2.78	1.7	X	CN^-	DTR2 (h)			
0.845	2.15	3.0	0.845	2.15	0.0			
0.850	2.08	3.3	0.850	2.08	0.0	**Reactor 3**		
0.900	1.39	7.8	0.900	1.39	0.4	H_2O_2/CNT:8		
0.920	1.11	12.4	0.920	1.11	0.9	X	CN^-	DTR3 (h)
0.930	0.97	16.4	0.949	0.97	3.1	0.949	0.97	0.0
0.960	0.56	51.9	0.960	0.56	5.6	0.960	0.56	0.5
0.980	0.28	212.0	0.980	0.28	26.4	0.980	0.28	6.1
0.990	0.14	856.5	0.990	0.14	113.5	0.990	0.14	32.1
0.993	0.10	1611.7	0.993	0.10	216.9	0.993	0.10	64.2

* Para calcular el DTR2 y DTR3 se utilizó los datos de la prueba Nº 6 (K=0.01534)

Esta simulación ilustra que para obtener 0.1 mg/l de cianuro libre a partir de 153.15 mg/l, con 2 reactores de similar tamaño y de tiempo de residencia de 3 horas dispuestos en serie reducen a 74 horas el tiempo de residencia del tercer reactor, y que adicionando peróxido hasta alcanzar el ratio de 8 (H2/O2/CNT) en el reactor numero 3 disminuye a 67 horas, cuadro Nº 5.4, además que adicionando la misma cantidad de peróxido de hidrógeno al segundo reactor el tercer reactor necesita 64 horas de tiempo de residencia cuadro Nº 5.5, lo cual puede ser cubierto con un espesador y/o pozas de sedimentación, lo cual convierte a este proceso como flexible a variaciones de composición de cianuro.

VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN Y VOLUMEN DE LODOS

Volumen de lodos (solución Nº 1)

Debido a que la solución Nº 1 cuenta con una cantidad de metales disueltos de alrededor de 2mg/l como concentraciones de Fe,Zn,Cu y Mn y un flujo de $7m^3/h$ incrementarían la cantidad de lodos producidos por la alcalinización después del tratamiento con peróxido de hidrógeno en:

0.5% en volumen de lodos (prueba Nº 14 para la solución Nº1).

0.5% x $7m^3$ / h x 24 h = $0.84m^3$ / D ($25m^3$ / mes)

Velocidad de sedimentación y volumen de lodos producidos por el proceso sulfato ferroso (Solución Nº2)

Prueba 1

Condiciones:

Solución : Solución de la prueba Nº (Sulfato ferroso más sulfato de cobre)

Volumen: 1 l

Floculante: Magnafloc 8 mg/l

Volumen de Precipitado: 330 ml/l (33 % en volumen)

Peso de precipitado seco 15 gr/l

Prueba 2

Condiciones:

Solución : Solución de la prueba Nº (Sulfato ferroso)

Volumen: 1 l

Floculante: Magnafloc 8 mg/l

Volumen de Precipitado: 250 ml/l (25% en volumen, 13% de sólidos)

Volumen de precipitado filtrado a presión : 7 % en volumen

Peso de precipitado seco 8 g/l

Ver gráfico de velocidad de sedimentación en la figura Nº 5.4 (sección de dimensionamiento del área de sedimentación).

5.2.2 DIMENSIONAMIENTO DE REACTORES Y EQUIPOS NECESARIOS

Para dimensionar los equipos se necesitará los flujos a tratar para cada solución y sus respectivos tiempos de residencia, tomando en consideración las variaciones de composición de los efluentes, debido a la necesidad de adaptar un sistema de tratamiento para la solución Nº 2 a la planta de tratamiento actual, se debe tener en cuenta las dimensiones actuales de los reactores con que cuenta la actual planta.

En cuadro Nº 5.6 se presenta los flujos promedio de los efluentes, y en el cuadro Nº 5.7 los reactores disponibles actualmente.

CUADRO 5.6 Flujos promedio de los efluentes

Solución Nº	Flujo (m^3/h)
	Promedio
1	7
2	10
3	60

CUADRO 5.7 Reactores disponibles

Reactores Disponibles		
Tanques de agitación	Cantidad	Volumen (m^3)/reactor
6'x8'	1	6.4
8'x8'	1	11.4
14'x14'	2	61
12'x8'	1	25.6
Pachucas		
8'x12'	2	17.1
Filtros Prensa		
0.5mx0.5m-14paneles	4	$A_{\underline{filtrante}}$/filtro=7m2
Pozas de sedimentación		
1		40
2		148
3		40
4		80

La disposición de los equipos se muestran en la Fig. Nº 5.5, los cálculos del tiempo de residencia para la solución Nº 1 se realizaron en función a la simulación realizada anteriormente, para la solución Nº 3, la cual se trata actualmente en la planta de alcalinización se modifica la disposición de las soluciones y se probaron su funcionalidad en operación actual, para la solución Nº 2 se propone tratar 10 m^3/h, flujos mayores requieren mayor dimensión de reactores principalmente en la separación sólido – líquido de la etapa de precipitación con sulfato ferroso, estos cálculos se presentan a continuación:

Dimensión del área de sedimentación para la etapa de separación de sólido-líquido para el proceso con Sulfato Ferroso

Talmage y Fitch:

$A_u = t_{crit}/H_o C_o$

Flujo de solución	10	M^3/h
Sólido (Lodos)	0.13	TM/h
H-Crit.	18	cm
Tiempo crit	10	Minutos
Co	0.0131712	TM/m^3
A_u	36.0	m2/(TM/h)
Diámetro	2.43963604	metros
	8.0	Pies

Nota: para el flujo de sólidos se realizó pruebas en campo, dando como resultados 12 Kg-Lodo (7%Humedad)/m^3 que equivale a 1.2 % de sólidos.

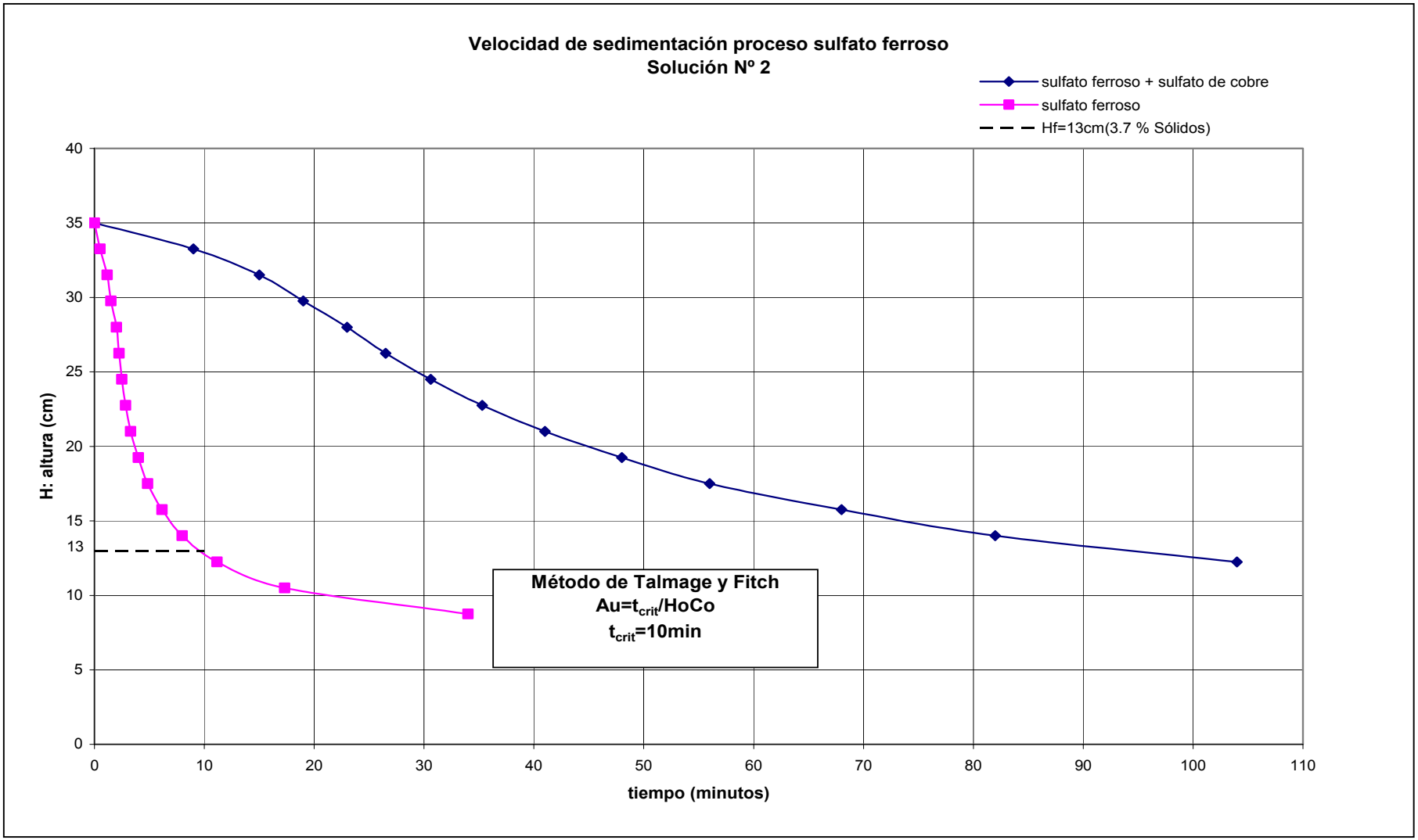


Figura Nº 5.4 Velocidad de sedimentación de lodos producidos en el proceso sulfato ferroso

5.2.3 DIMENSIONAMIENTO DE UN DEPOSITO DE LODOS PRODUCIDOS POR EL PROCESO CON SULFATO FERROSO

A continuación se presentará un cálculo como ejemplo (periodo de duración de la planta 5 años) para las dimensiones de un depósito de lodos de 7% de humedad producto del filtrado a presión.

Para un tratamiento de la solución Nº 2 por el proceso de tratamientos consecutivos de 10 horas por día (Ver la sección 5.4.4) durante el periodo de lluvia (3 meses) se tiene:

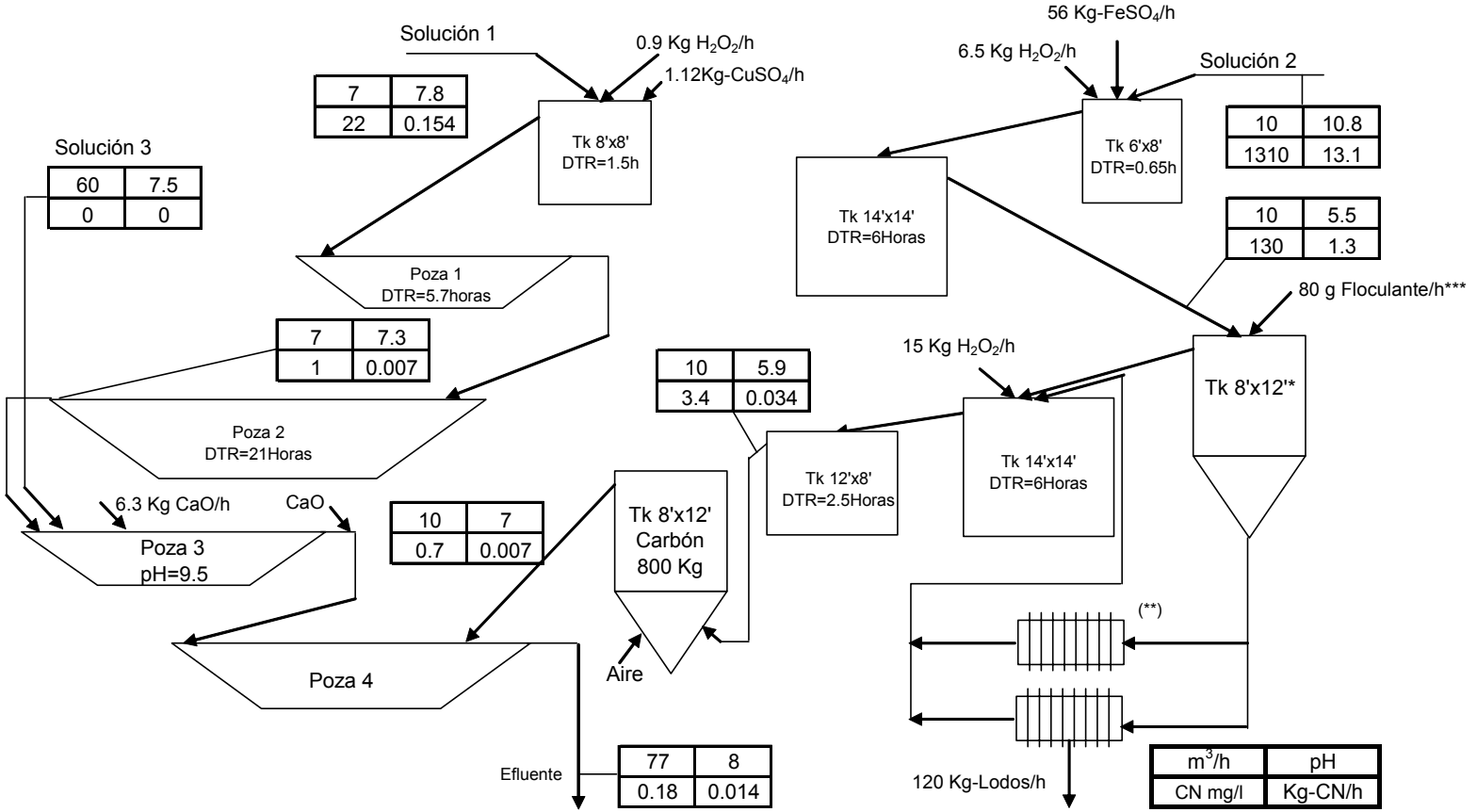
Flujo Solución	10	m^3/h
Tratamiento	10	Horas/día
Periodo	3	meses/Año
Flujo Total	9000	m^3
Factor de lodos	12	Kg-lodos/m^3
Total lodos	108	Ton
Densidad Aparente	1.15	Ton/m^3
Volumen/Año	124.2	m^3/Año
Duración Total	5	Años
Cubicación	621	m^3

Las dimensiones para el depósito de lodos para este ejemplo puede ser: un depósito de 13 metros x 13 metros x 4 metros como dimensiones efectivas del depósito otorgan un volumen de 676 m^3.

CUADRO Nº 5.8 Tiempos de residencia en los reactores dispuestos para el tratamiento

Solución Nº 1			
Oxidación	Tk 8'x8'	Pozas 1 y 2	Total
DTR	1.6 h	28.9 h	30.5 h
Solución Nº 2			
sulfato ferroso	Tk 6'x8'	Tk 14'x14'	Total
DTR	0.576 h	5.49 h	6.1 h
Oxidación	Tk 14'x14'	Tk 12'x8'	Total
DTR	5.5 h	2.3 h	7.8 h
	Pachuca		
Adsorción	8'x12'		Total
DTR	2.3 h		2.3 h
Solución Nº 3	Poza 3	Poza 4	Total
Alcalinización y			
Sedimentación	0.7 h	1.3 h	2.0 h
	Pachuca	Filtros	
Lodos-sulfato ferroso	8'x12'	prensa	
Cantidad	1	4	

5.3 BALANCE DE MATERIA



* Pachuca: Ingreso de solución a modificar para evitar la turbulencia (ingreso sumergido)

(**): 4=Cantidad de filtros necesarios para el tratamiento de 10 m3/h

*** Floculante Magnafloc 512

Figura 5.5 Balance de masa en el diseño seleccionado

5.4 ASPECTOS INDUSTRIALES

Para la implementación de la planta de tratamiento para la solución Nº 1 y 2 se tiene que tener en cuenta aspectos como: Energía a consumir, energía hidráulica, materiales a las condiciones de proceso, que se detallarán a continuación:

5.4.1 POTENCIA DE LOS MOTORES

1 Motor de 12 HP (Tk 8'x8')

1 Motor de 10 HP (Tk 6'x8')

2 Motores de 20 HP (Tk 14'x14')

1 Motor de 3.6 HP (Tk Preparación de cal)

1 Motor de 1.2 HP (Dosificador de cal)

Blower 6.6 HP

5.4.2 ENERGIA HIDRÁULICA

Debido a que las soluciones a tratar provienen de lugares de mayor nivel traerán consigo energía potencial hidráulica por lo que se recomienda descargar en un cajón para disminuir la fuerza hidráulica para luego ser tratadas en los reactores.

5.4.3 MATERIALES:

Debido a las condiciones de pH (6 a 7), y de tratarse de soluciones y partículas no abrasivas y los reactivos a usados;

- Tuberías de PVC, polietileno de alta densidad (HDPE), etc.
- Tanques de acero con un recubrimiento simple (pinturas anticorrosivas)

5.4.4 CALCULO DEL FLUJO EN EXCESO (tratamiento de la solución Nº 2)

Debido a que esta solución se tratará por periodos de lluvia:

Promedio anual :

Taza de precipitación 975 mm por año

Taza de evaporación 368 mm por año

Área de las canchas de relave de cianuración: 60000 m2

Agua en exceso : (975-368)/12 * 60000/30 = 101111 Lt/Día = 101.1 m3/D

Tiempo de tratamiento en temporada de lluvia = 101 / 10 = 10.1 horas /Día

CAPÍTULO 6

EVALUACION ECONOMICA

6.1 COSTOS DE OPERACIÓN

Tratamiento: Solución 1 (Planta propuesta tratamiento continuo 7 m^3/h)				
	CNT en solución mg/l	Consumo Kg/m^3	$/Kg-Reactivo	$/$m^3$
Solución inicial	22			
Tratamiento	<1.0			
Peróxido de hidrógeno (50%)	-	0.13	0.7	0.09
Sulfato de cobre pentahidratado	-	0.16	1	0.16
Cal viva	-	0.1	0.11	0.01
Costo Total de tratamiento de la Solución Nº 1 con H_2O_2 ……...(1)				**0.26**

Tratamiento: Solución 2 (Planta adicional propuesta para tratamiento periódico- 10 m^3/h)				
	CNT en solución mg/l	Consumo Kg/m^3	$/Kg-Reactivo	$/$m^3$
Solución inicial	1310			
1era Etapa:	130			
Sulfato Ferroso	-	5.6	0.99	5.544
Peróxido de Hidrógeno	-	0.65	0.7	0.455
2da Etapa:Peróxido de hidrógeno (50%)	3.4	1.5	0.7	1.05
3ra Etapa:Carbón Activado	0.74	0.11	1.9	0.209
Costo Total de tratamiento de la Solución Nº 2 con Procesos secuenciales……(2)				**7.258**

Otra forma de expresar el costo de operación es expresarla en:

$/Kg-cianuro destruido;

Solución Nº 1 : 0.26($/$m^3$) / 22 (g-CN/$m^3$) = **11.8 $/Kg-cianuro destruido**

Solución Nº 2 : 7.258($/$m^3$) / 1310 (g-CN/$m^3$) = **5.54 $/Kg-cianuro destruido**

6.2 COSTO ENERGÉTICO

Costo de Energía : $/KW-H : 0.25

Planta de tratamiento continuo-propuesta (tratamiento de la solución Nº1)

12 HP (1 tanque 8 pies x 8 pies)

Flujo de solución a tratar: 7 m^3/h

Costo energético total de la planta de tratamiento de cianuro con H2O2 para la solución Nº 1: 0.32 $/$m^3$…….....(3)

Planta de tratamiento periódico-propuesta (tratamiento de la solución Nº2)

50 HP (2 Tanques 14 pies x 14 pies y 1 tanque 6 pies x 8 pies)

Flujo de solución a tratar: 10m^3/h

Costo energético total de la planta de tratamiento de cianuro con procesos secuenciales para la solución Nº2 (10 Horas de operación/Día durante el período de lluvia o eventos de emergencia) : 0.94 $/$m^3$……...(4)

6.3 COSTO TOTAL DE OPERACION

Capacidad de caudal de la planta para la solución Nº1: 7m^3/h

Costo total de operación de la planta de tratamiento de cianuro con H_2O_2 para la solución Nº 1……. (1) + (3): 0.26 + 0.32 = 0.58 $/$m^3$

Capacidad de caudal de la planta para la solución Nº2: 10m^3/h

Costo total de operación de la planta de tratamiento de cianuro con procesos secuenciales para la solución Nº2 (10 Horas de operación/Día durante el período de lluvia o eventos de emergencia)……...(2) + (4): 7.26 + 0.94 = 8.2 $/$m^3$

Nota.- Para la implementación de la planta de procesos secuenciales es necesario contar con un depósito de lodos producidos por el Proceso de Sulfato Ferroso, con el ejemplo calculado anteriormente (sección 5.2.3) el costo de inversión inicial para la construcción del depósito de 676 m3 de capacidad es de 30000$.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Los procesos seleccionados para la detoxificación (debajo de los límites máximos permisibles) de cianuro y metales de las soluciones son los siguientes:

  Solución 1: Oxidación con peróxido de hidrógeno + alcalinización y precipitación de metales pesados

  Solución 2 : Tratamiento con sulfato ferroso + Oxidación + carbón

- El costo operativo (costo de reactivos de proceso) es el siguiente:

- Solución Nº 1: Tratamiento de cianuro con H_2O_2 de 7 m^3/h : 0.26 $/$m^3$
- Solución Nº 2: Tratamiento de cianuro y metales con procesos secuenciales de 10m^3/h (tratamiento periódico o por eventos de emergencia) : 7.26 $/$m^3$

- El tratamiento de la solución Nº 2 por sulfato ferroso requiere implementar un depósitos de lodos independiente, si bien es cierto no se han analizado la composición de los lodos, es altamente probable que los componentes principales sean: Azul de Prusia $Fe_4(FeCN6)_3$ y otros ferrocianuros de metales insolubles (ferrocianuro de cobre y zinc), además de óxidos de hierro (principalmente hidróxido férrico) y arsénico (como arseniato y arsenito). Es de anotar que la estabilidad de los lodos dependerá altamente del pH, ya que estos tienen un carácter ácido no

se pueden mezclar con otros lodos como por ejemplo los lodos de precipitación de metales pesados como hidróxidos ya que tienen un carácter alcalino.

- Una de las ventajas del proceso de degradación de cianuro con sulfato ferroso es que remueve también metales como: Cobre, Hierro, Cinc a valores muy cercanos al límite permisible (que luego se logran detoxificar con los procesos subsecuentes) y en el caso del Arsénico a valores por debajo del límite permisible. Además debe considerarse que de las 2 alternativas planteadas inicialmente para la solución Nº 2 (tratamiento con peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso) el proceso consecutivo seleccionado: sulfato ferroso $\rightarrow$ peróxido de hidrógeno $\rightarrow$ carbón activado, es el único proceso(s) que logra remover el cianuro y metales por debajo del límite permisible.

- Para el tratamiento de la solución Nº 1 se realizó alternativas de degradación con peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio como oxidantes, ambos reactivos son efectivos para la degradación de esta solución, la diferencia radica principalmente en la flexibilidad del proceso, puesto que la oxidación con hipoclorito de sodio otorga compuestos residuales de cloro y la concentración de estos aumenta al incrementar la dosificación de hipoclorito, por lo que el tratamiento con peróxido de hidrógeno es la alternativa seleccionada para esta solución.

- El tiempo de residencia necesario para una reacción de segundo orden como la de oxidación con peróxido de hidrógeno se incrementa notablemente de un proceso batch a uno continuo, sin embargo se reduce notablemente aumentando el número de reactores, pudiendo ser en ambos casos en total del mismo volumen de capacidad, además del tratamiento de cianuro se suele seguir con un tratamiento de metales dependiendo de la solución, por lo que este(os) reactor ayuda a disminuir el número de reactores necesarios para la oxidación.

- Las dosificaciones de los reactivos, puntos de adición de los mismos y disposición de los equipos y para la operación de la planta de tratamiento de cianuro y metales; además de los cambios necesarios de la actual planta de tratamiento de metales para el aprovechamiento de recursos se encuentran en la sección 5.3. El flujo a tratar en este esquema ($10m^3$/h de solución Nº2) fue propuesto con el uso de 4 filtros disponibles en la unidad minera (filtros de 0.5m x 0.5m de 14 paneles), esta sección de separación sólido-líquido esta relacionado con el flujo de tratamiento (lodos producidos).

- El incremento de lodos de hidróxidos de metales producidos por el tratamiento de la solución Nº1 es de $25m^3$/mes,

- Se recomienda utilizar materiales de PVC, HDPE ó PE para la conducción de reactivos para el caso de peróxido de hidrógeno, además de las recomendaciones del proveedor de este reactivo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Universidad de Concepción-Chile (S. Castro, F. Vergara and M. Sanchez), “Effluent treatment in the mining industry”, 1ra. Edición

2. Adrian Smith y Terry Mulder, “Tratamientos de residuos de cianuración” Edición en español por Mining journal Books Ltda. 1996

3. M. D. Adams, “the removal of cyanide from aqueous solution by the use of ferrous sulphate ” Journal of the South African Institute of mining and Metallurgy, Volumen 92, Nº1 Jan, 1992 pp. 17 – 25

4. New Mexico State University, “Arsenic removal from water using Manganese Greensand : Laboratory scale batch and column studies” Junio 1999

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

6. Dirección General de Asuntos Ambientales del Ministerio de Energia y Minas, “Guia ambiental para el manejo de cianuro”, 1998

7. H. Seidel y K. Görsch, “Inmobilization of arsenic in a tailings material by ferrous iron treatment” Agosto 2005.

8. Esteven D. Wilson, “Arsenic removal in water treatment facilities: survey of geochemical factors and pilots plants experiments”. Illinois Waste and Research Center.,