

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y TEXTIL



**“OBTENCION DE CIANURO DE SODIO A PARTIR DEL GAS
NATURAL Y SU MANIPULACION”**

INFORME DE SUFICIENCIA
PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUIMICO

POR MODALIDAD: ACTUALIZACION DE CONOCIMIENTOS
PRESENTADO POR:

MARIBEL VILCHEZ INGA

LIMA – PERU

2006

DEDICATORIA

El presente informe está especialmente dedicado a mi Familia, por el constante apoyo recibido de ellos a lo largo de mi vida profesional.

RESUMEN

El presente trabajo trata de la obtención de Cianuro de Sodio utilizando como materia prima principal el Gas Natural y a la vez, mostrar la manipulación adecuada del producto teniendo en cuenta su naturaleza potencialmente peligrosa, considerando además, la forma de presentación del producto obtenido, envasado, almacenaje y transporte, y los efectos nocivos en la salud de las personas y el medio ambiente.

En el Perú, el Cianuro de Sodio es un insumo de gran importancia, principalmente en la Industria Minera ya que es utilizado en procesos de recuperación de oro. En la actualidad el Perú es considerado el quinto productor mundial de oro en el Mundo y el primero en América Latina, por lo que el consumo anual de éste producto alcanza las 20 000 TM/año aproximadamente. En Perú existe un importante auge por la ejecución de nuevos proyectos que incrementarán la producción de oro en los años venideros, lo que hace posible que el producto Cianuro de Sodio incremente tanto su demanda local como mundial. Por ello se analizará el consumo de Cianuro de Sodio en el Perú en los últimos años y las principales fuentes mundiales de producción, así como una visión del Perú como futuro productor de Cianuro de Sodio en la Región aprovechando como insumo el Metano proveniente del Gas Natural, que es un insumo barato, Amoníaco (también en proyecto de ser fabricado a partir del Gas Natural en Perú, en el presente informe se realizará un breve comentario al respecto) y Oxígeno del aire. A su vez, se tratará acerca del control de residuos gaseosos y líquidos liberados durante el proceso, que son los causantes de daños al medio ambiente si no son controlados y tratados adecuadamente durante el proceso.

Finalmente, se tratará acerca de las formas y presentaciones comerciales del producto, de acuerdo al manejo logístico y medidas de seguridad que se van a emplear, considerando su transporte local, regional e internacional, de acuerdo a las normativas vigentes actuales.

CONTENIDO

	Pág.
I. Introducción	6
II. Descripción del Producto	7
2.1. Propiedades del Cianuro de Sodio Sólido	8
2.1.1. Organolépticas	8
2.1.2. Físicas	8
2.2. Aplicaciones del Producto	9
2.2.1. En General	9
2.2.2. En la Industria Minera	9
III. Demanda de Cianuro de Sodio en el Perú	15
3.1. Consumo de Cianuro de Sodio en los últimos años	16
3.2. Principales productores en el Mundo	17
3.3. Descripción de las Materias Primas	18
3.3.1. Gas Natural	18
3.3.2. Amoníaco	18
3.3.3. Hidróxido de Sodio	21
3.4. Potencial para la producción de Cianuro de Sodio en el Perú ..	22
IV. Proceso de Andrussow para la producción del Cianuro de Sodio	25
4.1. Obtención de Acido Cianhídrico a partir del Gas Natural	25
4.2. Formación del Cianuro de Sodio	33
4.2.1. Cristalización	35
4.2.2. Secado y Compactación	37
V. Descripción de una Planta de Producción de Cianuro de Sodio	39
VI. Presentaciones Comerciales del Producto	42
6.1. Cianuro de Sodio Sólido	42
6.2. Cianuro de Sodio Líquido	43
6.3. Cianuro de Sodio Esparcido	43
6.3.1. Procedimiento para la disolución del Cianuro de Sodio	44

VII. Control de los Resíduos formados durante el proceso	47
VIII. Consideraciones para el Manipuleo del Cianuro de Sodio	49
8.1. Envasado	49
8.2. Almacenamiento	53
8.3. Transporte	54
IX. Toxicidad, Salud y Seguridad	56
9.1. Síntomas del Envenenamiento con Cianuro	56
9.2. Límites de Exposición Ocupacionales	58
9.3. Mecanismo de Envenenamiento por Cianuro	60
X. Conclusiones y Recomendaciones	62
XI. Bibliografía	63

I. Introducción

En los últimos años, el Cianuro de Sodio se ha convertido en uno de los insumos químicos más importantes de la minería aurífera en el Perú.

Considerando que en los últimos años la minería de oro en el Perú ha crecido y que muchas de las empresas dedicadas a éste rubro tienen como parte fundamental de sus procesos la cianuración, éste producto químico ha incrementado su demanda.

También, a nivel mundial se aprecia la misma tendencia, por lo que el presente trabajo muestra las ventajas de tener un centro de producción local, en el sentido de ahorro económico y logístico.

Para la obtención de Cianuro de Sodio, el método de fabricación que se adecuaría mejor a nuestra realidad, es el método de Andrussow, escogido por tener como materia prima importante el Gas Natural.

Dado que el Cianuro de Sodio es un producto considerado altamente peligroso, se explicará las medidas de seguridad pertinentes que se deben tomar en cuenta durante su manipulación.

El presente informe se realizó con el propósito de promover el interés por el desarrollo de la industria química, aprovechando el contexto local y mundial de producción y demanda creciente de cianuro de sodio en los últimos años; conocer el manejo responsable del producto en referencia, por ser considerado altamente tóxico, y utilizar los recursos locales que tenemos para obtener las materias primas principales para su obtención.

II. Descripción del Producto

El Cianuro de Sodio es también conocido como Sal Sódica del Acido Cianhídrico, se presenta como un polvo blanco, que tiene una pureza mínima de 98% y en forma de solución acuosa, que contiene el 30% en masa de Cianuro de Sodio.

El Cianuro de Sodio es uno de los pocos productos químicos económicos capaz de disolver el oro. Las operaciones mineras para la extracción de oro utilizan soluciones muy diluídas de cianuro de sodio, típicamente entre 0,01% y 0,05% en masa de cianuro. La mayor parte del cianuro producido en el mundo se utiliza como materia prima para la industria química. El cianuro se produce en grandes cantidades (alrededor de 1,4 millones de toneladas por año), siendo una de las pocas materias primas básicas que se utilizan principalmente para sintetizar una amplia gama de compuestos químicos orgánicos industriales, como el nylon y los acrílicos. Se utiliza en la recuperación de oro aproximadamente el 18% en masa del total de la producción mundial de cianuro de sodio.

El ión cianuro se produce en la naturaleza en diversos microorganismos, insectos y plantas. El cianuro es una molécula formada por carbono y nitrógeno que ocurre naturalmente y existió en la tierra antes del comienzo de la vida y fue uno de los compuestos fundamentales en su evolución. En la naturaleza se encuentran presentes bajas concentraciones de ión cianuro, por ejemplo, en muchos insectos y plantas (entre las que se incluyen una amplia variedad de verduras, frutas y nueces) a las que brinda protección contra los depredadores. Además, el cianuro está presente en gran parte del ambiente diario al que estamos expuestos, por ejemplo, en la sal usada para derretir el hielo en los caminos y en los escapes de los automóviles.

2.1. Propiedades del Cianuro de Sodio sólido

2.1.1. Organolépticas

En estado sólido, es de color blanco cristalino fuertemente higroscópico, sin olor cuando está seco y con olor a almendras amargas y amoníaco cuando está en un ambiente húmedo.

2.1.2. Físicas

Masa Molecular	:	49,015
Punto de Fusión, °C	:	560 aprox.
Punto de Ebullición, °C a 760 mmHg,	:	1 500 aprox.
Gravedad Específica, g/cm ³	:	1,60 – 1,62
Densidad Aparente, kg/m ³	:	800 – 1 000
Calor de Formación, kJ/kg a 25°C	:	1 833
Calor Específico, Cp, J/kg/°C	:	1 402
Calor de Vaporización, KJ/kg	:	3 185
Presión de Vapor, mmHg a 817°C	:	1
Solubilidad en Agua, % en masa a 15°C	:	34
Solubilidad en otros solventes	:	Amoníaco líquido (-33,3°C). Ligeramente soluble en metanol y etanol. Muy soluble en agua.

2.2. Aplicaciones del Cianuro de Sodio

2.2.1. En General

El cianuro de sodio es ampliamente empleado en un gran número de procesos industriales, incluyendo recubrimiento de metales (electroplatinado) y procesos siderúrgicos de mejoramiento de los aceros y metales; extracción (cianuración) del oro y plata de las menas minerales, como base en la flotación de metales, gasificación del carbono y en la fumigación de: barcos, autopistas, edificios, silos de granos y molinos para fabricar harina. Grandes cantidades de Cianuro de Sodio son utilizados para introducir complejos cianurados inorgánicos; en particular, para producir nitrilos mediante una reacción con compuestos orgánicos halogenados, y a partir de los nitrilos, una variedad de ácidos carboxiamidas, ésteres y aminas; asimismo para la producción de agentes quelatantes.

2.2.2. En la Industria Minera

En las plantas mineras de Oro y Plata, el Cianuro de Sodio se usa de acuerdo a lo siguiente:

- El Cianuro de Sodio se usa en éste proceso como solución con una concentración que varía entre 0,002% y 30% de NaCN en masa.
- En las Minas de Oro, el Cianuro de Sodio tiene la capacidad química de lixiviar (disolver) oro de la mena, según:



En las Minas de Plata, el Cianuro de Sodio también tiene la capacidad química de lixiviar (disolver) plata de la mena.



La plata a menudo se encuentra presente como sulfosales que al cianurizarlo da el complejo de Diciano Argentato de Sodio:

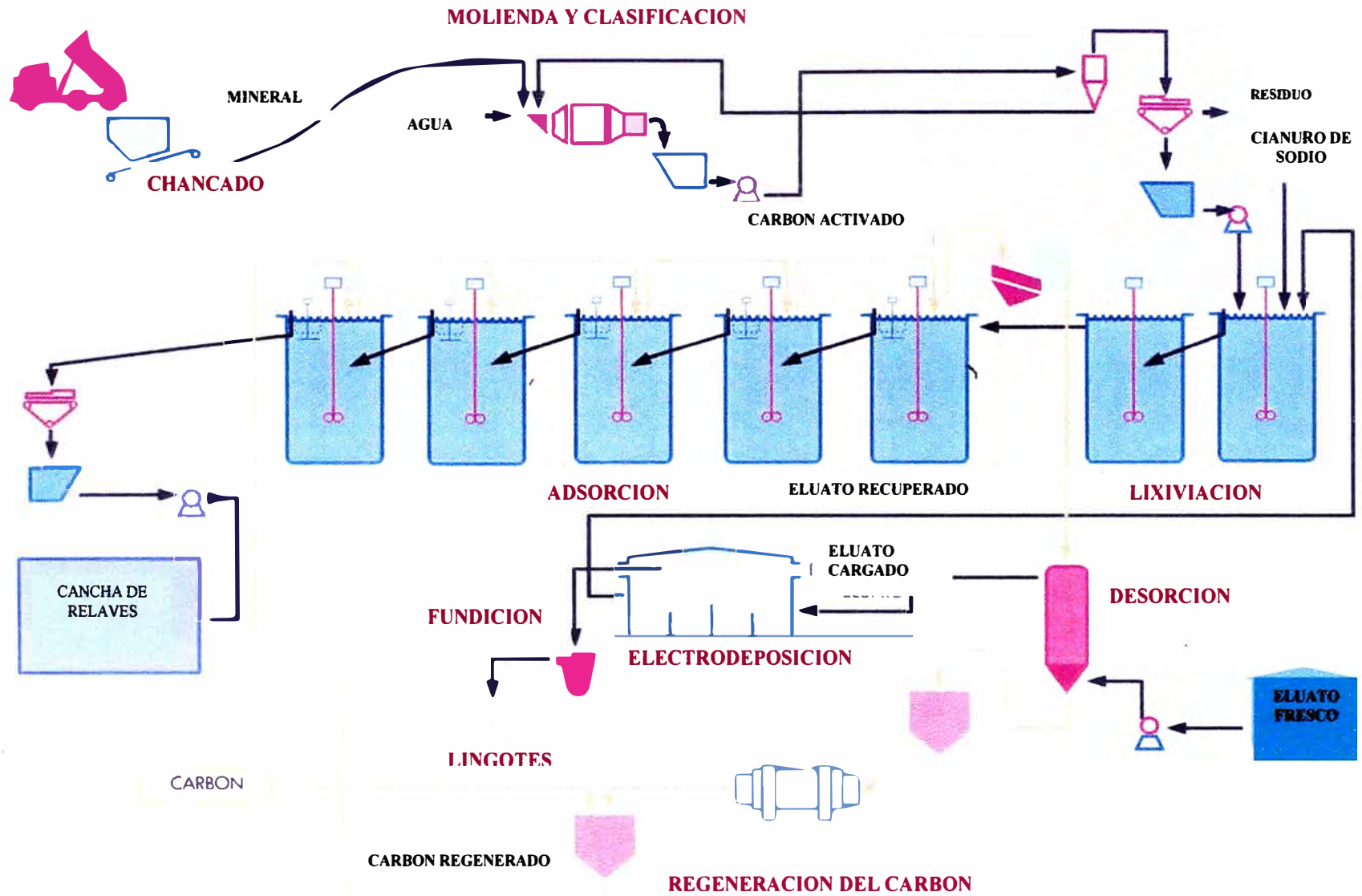


En la figura 2.1 se muestra el uso del Cianuro de Sodio en una planta minera de CIP/CIL, que en español significan Carbón en Pulpa (CIP) y Carbón en Lixiviación (CIL). El circuito empieza con la molienda, donde se mezclan el material chancado y agua; la mezcla es molida hasta que el 80% de los productos sea menor a malla 200. La descarga del molino es clasificada a través de un banco de ciclones. Las partículas más finas que salen por la parte superior de los ciclones (conocido como overflow), se encuentran contenidas en una pulpa al 35% de sólidos que pasan a un espesador para proceder a la eliminación del agua. A continuación, el producto obtenido del flujo inferior del espesador (conocido como underflow) se lixivia con solución de Cianuro de Sodio que puede estar entre 0,002% y 30% en una serie de tanques con agitación donde forma complejos de cianuro que es denominado pulpa. Los tiempos de residencia en ésta etapa pueden fluctuar entre 24 y 48 horas. Luego, la pulpa es introducida en una serie de tanques agitadores que contienen carbón activado a concentraciones entre 15 a 30 g/L, en un tiempo de residencia aproximado de 6 horas, durante el cual el oro es adsorbido por la superficie del carbón. La solución de cianuro remanente es acumulada en la cancha de relaves para posterior tratamiento. El carbón cargado con el mineral adsorbido es almacenado e introducido periódicamente a una columna de desorción.

Allí se produce la desorción de los metales hacia la solución. Esta solución rica en metales valiosos es llevada a celdas de electrodeposición, en la cual, el paso de la corriente eléctrica provoca la electrodeposición de los metales valiosos sobre cátodos de esponja de acero, los cuales son retirados y lavados recuperando un lodo rico en metales preciosos, el cual es fundido para producir lingotes de doré. El carbón que sale del desorbedor es lavado con ácido nítrico o clorhídrico para eliminar los sedimentos y es enviado a un horno a 650°C aproximadamente para su regeneración. El carbón regenerado es reciclado al circuito de adsorción.

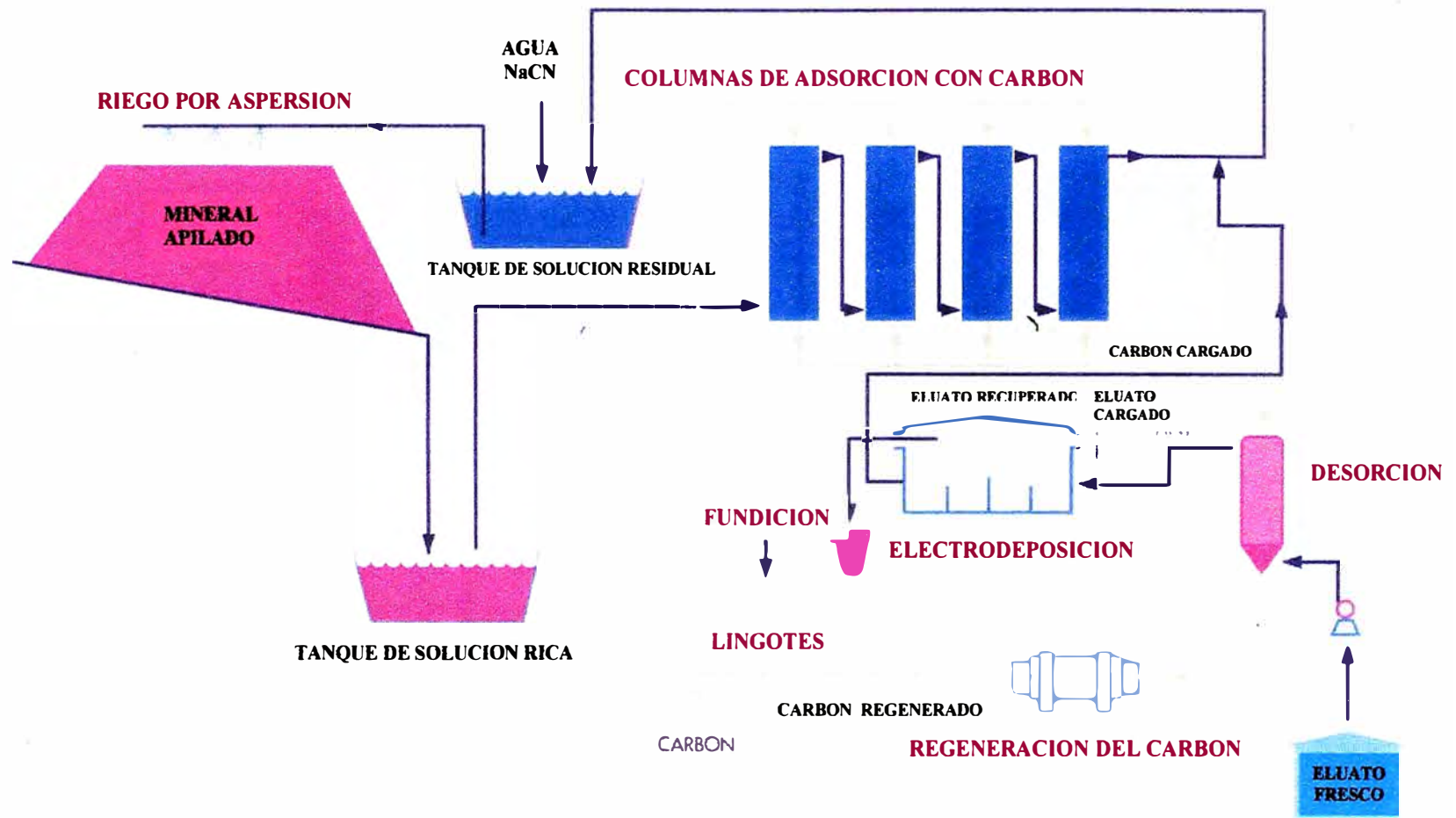
En la figura 2.2 se presenta una planta de lixiviación en amontonamiento donde el mineral es apilado sobre una superficie impermeable hasta una altura de 3 a 10

Fig. 2.1. Planta Minera de CIP/CIL para la recuperación de Oro.



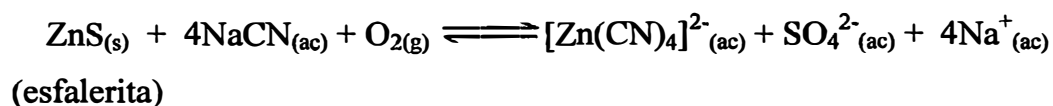
metros. La solución de lixiviación es distribuída sobre la superficie con rociadores u otros equipos de irrigación por un periodo de 7 a 30 días. Se emplean soluciones de Cianuro de Sodio bastante diluídas de concentraciones del orden de 0,03 a 0,05%. La solución que drena de las pilas es recolectada en zanjas impermeabilizadas y conducida a una poza que contiene la solución rica en minerales valiosos. En ésta poza sedimentan los sólidos en suspensión. La solución clarificada es retirada de la poza y circulada a través de una serie de 3 a 5 columnas que contienen carbon activado. Luego, el carbon que ha adsorbido los metales valiosos es retirado y procesado para la recuperación de los metales valiosos mediante métodos similares empleados en las plantas de CIP/CIL descrito anteriormente a partir de la figura 2.1.

Fig 2.2. Planta Minera de Lixiviación por Amontonamiento.



El Cianuro de Sodio en una Planta Minera de Polimetálicos, se emplea para evitar la flotación o para deprimir los minerales sulfurados de hierro, cobre o zinc. El cianuro de sodio usado como reactivo depresor de sulfuros, reacciona directamente en la superficie del mineral, como por ejemplo del cobre, o con iones complejos o precipitados que de otro modo se precipitarían sobre superficies de los sulfuros, haciéndolos flotables. Las dosificaciones de cianuro en procesos de flotación fluctúa entre 5 a 250 gramos por tonelada métrica de mineral.

A continuación, se muestra la ecuación química que representa el ataque del cianuro de sodio a la esfalerita evitando su flotación:



Por lo tanto, el cianuro de sodio cumple las siguientes funciones durante la cianuración en una planta de polimetálicos:

- a) Adsorción competitiva: el cianuro detiene el recolector que se adsorbe en la superficie del mineral.
- b) Remoción de iones de metal: en la flotación de cobre/plomo/zinc, el sulfuro de zinc posiblemente tenga algunos iones de cobre de adsorción de superficie. El cianuro disuelve el cobre dejando una superficie limpia de sulfuro de zinc.
- c) La adsorción de complejos de cianuro de metal hidrofílico en la superficie del mineral: esto evita la adsorción de colectores hidrofílicos.

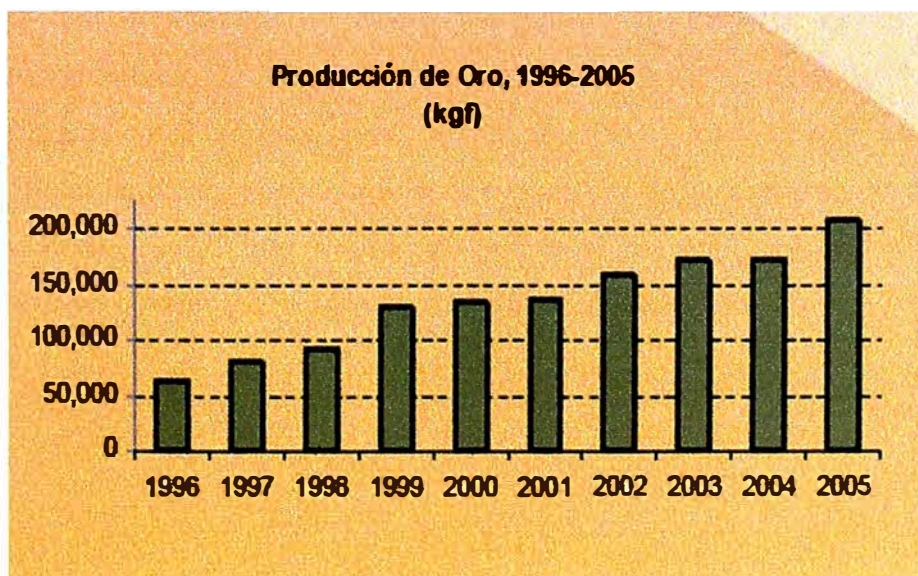
III. Demanda de Cianuro de Sodio en el Perú

El abastecimiento de Cianuro de Sodio en el mundo en los últimos años está siendo escaso en relación a la minería del oro que se encuentra en crecimiento expectante, por ejemplo, en Latinoamérica se espera en los próximos tres años un crecimiento del 10%.

Siendo la Minería del Oro la que más utiliza Cianuro de Sodio, ésta demanda cobra mucha importancia debido a las expectativas de crecimiento en el sector. Entre los proyectos puntuales en Perú se tienen las dos mayores inversiones que implican 525 millones de dólares durante los próximos años. Estos son Cerro Corona con la participación de la empresa Goldfields de Sudáfrica, con una inversión de 277 millones de dólares y una producción proyectada de 3×10^5 oz/año para los próximos 15 años empezando en el 2007; y el proyecto de expansión de Yanacocha, como parte de la empresa Newmont de Estados Unidos con una inversión de 200 millones de dólares y reservas proyectadas en 20,8 millones de onzas para los próximos años.

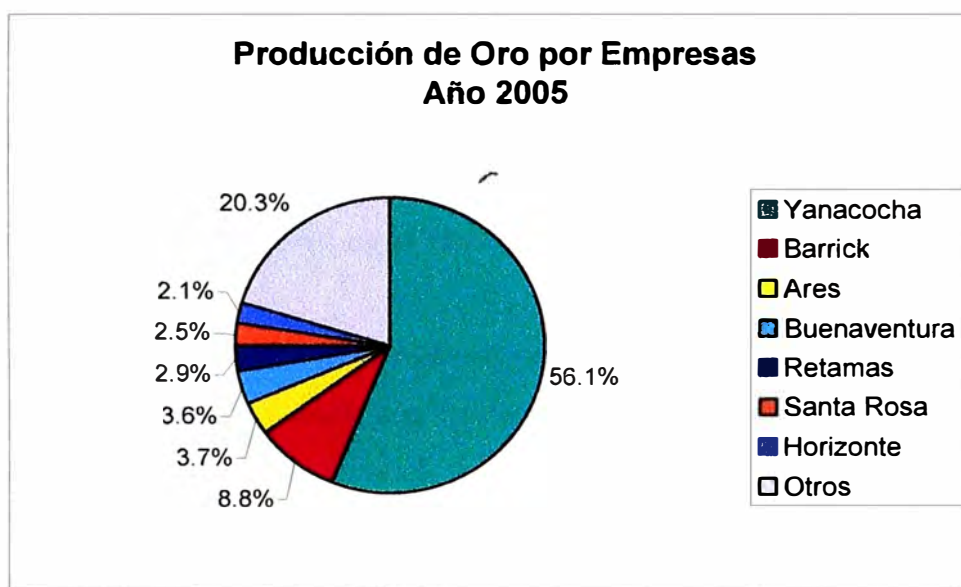
En la figura 3.1 se aprecia la tendencia de crecimiento de la producción de oro en el Perú.

Fig.. 3.1. Producción de Oro en Perú entre los años 1 996 a 2 005.



Minera Yanacocha es el más importante productor de oro en el Perú, con más de la mitad de producción nacional, seguido por Barrick y Ares (Fig. 3.2).

Fig. 3.2. Porcentaje de participación de las principales empresas productoras de Oro en el Perú .



Entre las empresas que consumen Cianuro de Sodio para el proceso de extracción de oro figuran Yanacocha, Buenaventura, Ares, entre otros.

3.1. Consumo de Cianuro de Sodio en los últimos años

Debido a que el Cianuro de Sodio consumido en Perú es en su totalidad importado, en la tabla 3.1 se puede apreciar como se ha incrementado el consumo en los últimos años, especialmente en el año 2005, año en que el consumo aumentó notablemente, esto debido a la expansión de la explotación de oro en Perú, y se tiene previsto que éste incremento en el consumo se mantendrá debido a los nuevos proyectos que se ejecutarán en los próximos años.

Tabla 3.1. Consumo de Cianuro de Sodio desde el año 2001 al 2005

TOTAL: IMPORTACIONES DEFINITIVAS + ADMISIONES TEMPORALES					
AÑO	CANTIDAD (TM)	FOB (MMUS\$)	FLETE (MMUS\$)	CIF CALLAO (MMUS\$)	CIF CALLAO prom. (US\$/kg)
2001	3 260	2 787	322	3 117	0,956
2002	12 940	10 645	1 272	11 927	0,918
2003	15 777	12 528	1 490	14 032	0,883
2004	19 521	15 776	1 731	17 524	0,898
2005	23 026	20 399	2 620	23 043	1,006

3.2. Principales productores en el Mundo

Los principales productores mundiales y exportadores a Latinoamérica de Cianuro de Sodio, especialmente a Perú, son DuPont de Estados Unidos, Cyplus (que es la División de Degussa de Alemania productora de Cianuros), Australian Gold Reagents (AGR) de Australia y Orica de Australia.

A continuación, la tabla 3.2 se muestran los principales exportadores de Cianuro de Sodio a Perú de acuerdo al volumen de ventas que obtuvieron en los últimos cinco años.

Tabla 3.2. Exportadores de Cianuro de Sodio a Perú

AÑO	CANTIDAD EN TONELADAS METRICAS POR EXPORTADOR (En base a Importaciones Definitivas)				
	ORICA AUSTRALIA PTY LTD	AUSTRALIAN GOLD REAGENTS PTY LTD	E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY	DEGUSSA CYPLUS GMBH	IMPORTACIONES TOTALES POR AÑO
2001	1 320	0	421	289	3 261
2002	1 931	0	507	776	4 213
2003	1 571	140	894	745	4 439
2004	2 021	960	1 271	137	5 521
2005	3 460	1 720	1 462	588	7 992

3.3. Descripción de las Materias Primas

Las materias primas que se emplean para la producción de Cianuro de Sodio a partir del Proceso de Andrussov, el cual se explicará más adelante, son el Gas Natural, Amoníaco e Hidróxido de Sodio.

3.3.1. Gas Natural

El Gas Natural es un combustible compuesto por un conjunto de hidrocarburos livianos, tiene como principal componente el Metano, que es uno de los reactantes importantes del proceso. En el Perú, se podría considerar como fuente de abastecimiento el Gas Natural proveniente de Camisea y cuya composición se presenta a continuación en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Composición del Gas Natural de Camisea

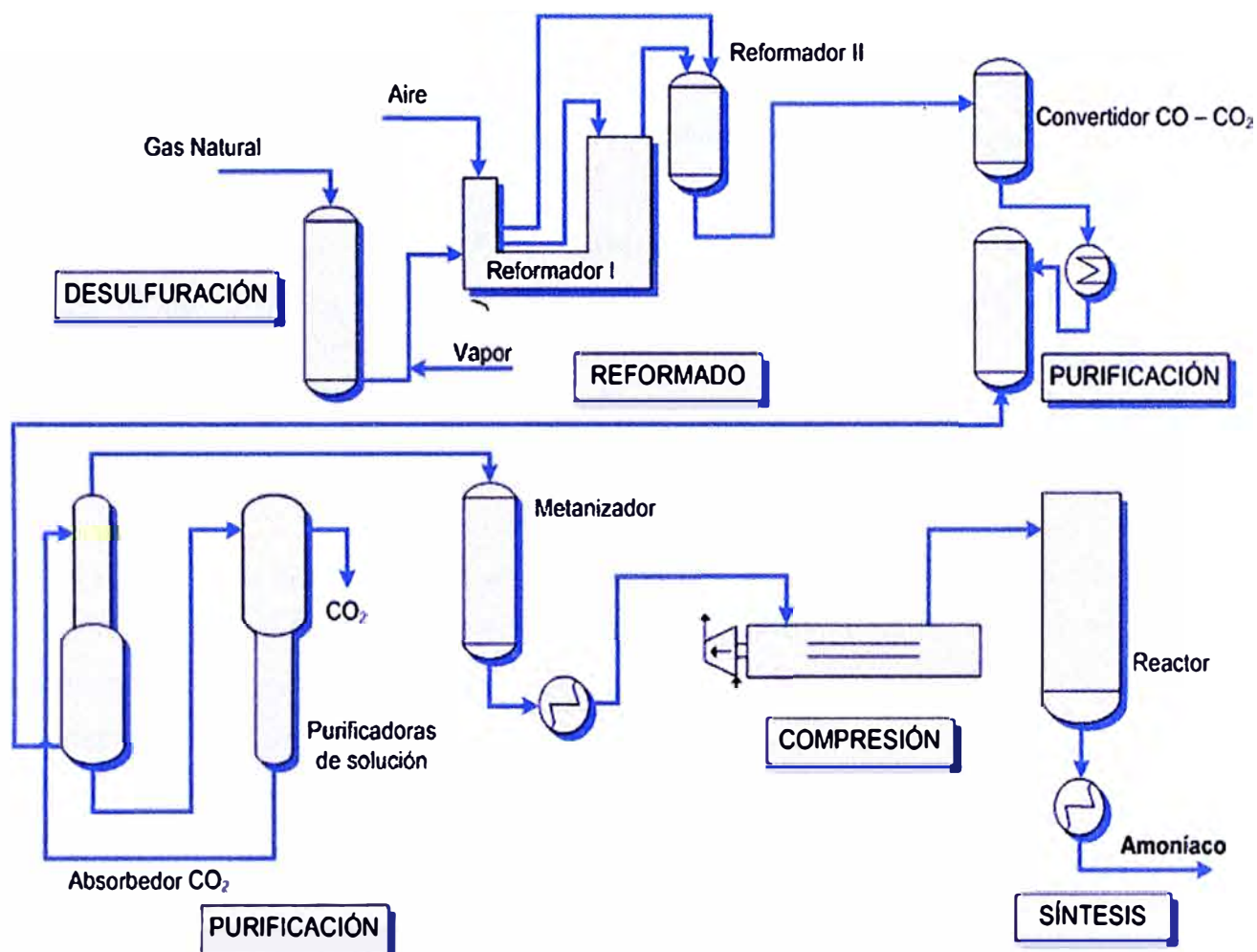
COMPONENTE	FORMULA	% en Masa
Metano	CH ₄	81,324
Etano	C ₂ H ₆	14,504
Propano	C ₃ H ₈	1,595
n-Butano	C ₄ H ₁₀ (N)	0,032
Iso-butano	C ₄ H ₁₀ (I)	0,064
Nitrógeno	N ₂	1,688
Dióxido de Carbono	CO ₂	0,795

Fuente: Empresa Calidda

3.3.2. Amoníaco

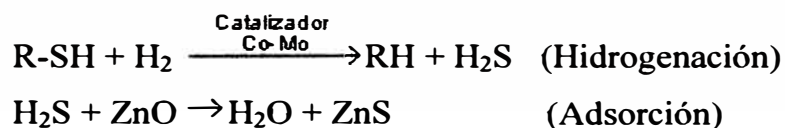
El amoníaco es otro de los reactantes principales para la obtención del cianuro de sodio y se puede obtener a partir del Gas Natural, utilizando el Método de Reformado con Vapor.

Fig. 3.3. Planta de Producción de Amoníaco a partir del Gas Natural



En la Fig. 3.3 se presenta una planta de proceso de producción de Amoníaco, donde se presentan los procesos que la conforman y que a continuación se explican brevemente.

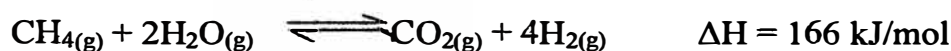
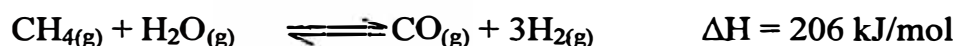
Desulfuración: Antes del reformado se elimina el S que contiene el gas natural



Reformado: Una vez adecuado el gas natural se le somete a un reformado catalítico con vapor de agua (que es un craqueo, donde se produce rupturas de las moléculas de CH_4). El gas natural se mezcla con vapor y se conduce al proceso de

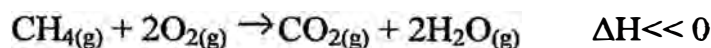
reformado, el cual se realiza en dos etapas que se llevan a cabo en el Reformador Primario y en el Reformador Secundario.

En el Reformador Primario, el gas junto con el vapor se hace pasar por el interior de los tubos del equipo donde tiene lugar las reacciones endotérmicas siguientes:



Estas reacciones se llevan a cabo a 800°C y están catalizadas por óxido de níquel (NiO), así se favorece la formación de H₂.

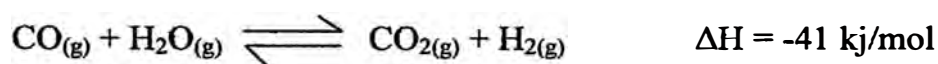
En el Reformador Secundario, el gas de salida del reformador primario se mezcla con una corriente de aire en este segundo equipo, de ésta manera se aporta el N₂ necesario para el gas de síntesis estequiométrico N₂ + 3H₂. Además, tiene lugar la combustión del metano alcanzándose temperaturas superiores a 1000°C.



Después de éstas etapas la composición del gas resultante es aproximadamente: N₂ (12,7%), H₂ (31,5%), CO (6,5%), CO₂ (8,5%), CH₄ (0,2%), H₂O (40,5%), Ar (0,1%).

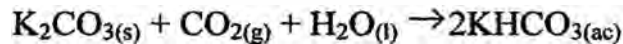
Purificación: En ésta etapa se eliminan los gases CO y CO₂, ya que el proceso de obtención de NH₃ requiere un gas de síntesis de gran pureza, y consta de las etapas de conversión, eliminación del CO₂ y metanización.

En la etapa de conversión, tras enfriar la mezcla se conduce a un convertidor donde el CO se transforma en CO₂ por reacción con vapor de agua:

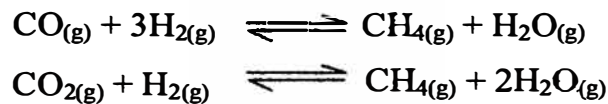


llevándose a cabo a 400°C aproximadamente, con Fe₃O₄.Cr₂O₃ como catalizador (se obtiene una conversión del 75%) o a 225°C aproximadamente, con Cu-ZnO como catalizador, el cual es más activo y más resistente al envenenamiento (se obtiene una conversión casi completa).

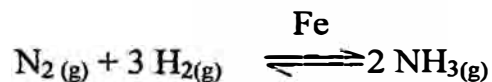
En la etapa de eliminación del CO₂, éste se elimina en una torre con varios lechos mediante absorción con K₂CO₃ a contracorriente, formándose KHCO₃ según la ecuación:



En la etapa de metanización, las trazas de CO (0,2%) y CO₂ (0,09%), que son peligrosas para el catalizador del reactor de síntesis, se convierten en CH₄, utilizando un lecho catalítico de Níquel a 300°C:



Síntesis de amoníaco: El gas se comprime a la presión de 200 atm aproximadamente en un compresor centrífugo con turbina de vapor y se lleva al reactor donde tiene lugar la producción del amoníaco, sobre un lecho catalítico de Fe.



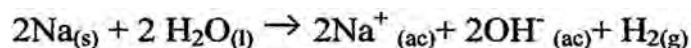
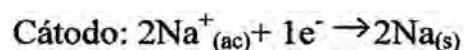
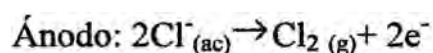
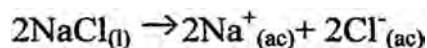
De ésta manera obtenemos el gas de amoníaco, el cual es posteriormente envasado en tanques criogénicos a -33°C.

3.3.3. Hidróxido de Sodio

El Hidróxido de Sodio para obtener cianuro de sodio, se utiliza en la forma de solución al 50%. La forma más conveniente , de acuerdo a nuestra realidad y

recursos, ya que contamos con reservas de sal, es a partir de celdas especiales de salmuera, en las cuales se hace pasar corriente eléctrica por una solución de cloruro de sodio, el cloro se desprende en el ánodo y el ión cloruro, Cl^- , pierde un electrón, oxidándose en consecuencia a cloro gaseoso. Si el electrodo es de carbón que no reacciona, éste se disuelve en el agua hasta formar una solución saturada y luego escapa en estado gaseoso. En el cátodo queda libre el hidrógeno y se forma la soda cáustica en solución.

Se presentan las siguientes ecuaciones:



El producto es una solución de hidróxido de sodio.

3.4 Potencial para la producción de Cianuro de Sodio en el Perú

La producción local de Cianuro de Sodio eliminaría, en primer lugar, el costo de los fletes que influyen sobre el costo del Cianuro de Sodio importado que encarecen al producto y que actualmente son de USD155/TM aproximadamente.

Entre las principales ventajas que tiene el Perú sobre otros países potenciales para la producción de Cianuro de Sodio en Latinoamérica, teniendo en cuenta que en Latinoamérica no existe planta alguna de producción de Cianuro de Sodio y considerando la proyección de la nascente industria en base a la explotación del Gas Natural, se puede citar lo siguiente:

- Las reservas de Gas Natural en Perú calculadas en aproximadamente $7,8 \times 10^{11}$ metros cúbicos, son suficientes para sostener una Industria Petroquímica Regional.
- El principal destino del Cianuro de Sodio es para el área minera, principalmente concentrada en Perú y en Chile en lo que respecta a Sudamérica.
- La Legislación Peruana referente a temas de Medioambiente, es una de las más estables en la región.
- El Amoníaco, una de las principales materias primas para obtener el Cianuro de Sodio junto con el Gas Natural, también puede ser producido en base a gas Natural. En éste caso se pueden citar los actuales proyectos de dos importantes empresas en el Perú:
 - a) Grupo Gloria : Tiene en proyecto producir amoníaco, ácido nítrico y nitrato de amonio con plantas en Cañete o Pisco (al Sur de Lima), utilizados para la fabricación de explosivos, principalmente para la industria minera, con una inversión de 17 millones de dólares para la producción de 60 000 TM/año de Amoniaco: USD17MM. Actualmente se encuentra negociando el precio del gas con Pluspetrol.
 - b) Exsa: Proyecta producir amoníaco y nitrato de amonio, también para la producción de explosivos , y más adelante, ser proveedor potencial del proyecto de fosfatos en Bayóvar. Se calcula que la inversión para la producción de Amoníaco sería de 220 millones de dólares para una producción 36 000 TM/año. Actualmente no existe inversión aún en los proyectos, esperando por una definición en los precios del gas para la industria petroquímica que utilice el gas natural como insumo para la obtención del producto final.

- El Hidróxido de Sodio es otra materia prima importante en la producción del Cianuro de Sodio. En el Perú, éste producto es preparado por Quimpac del Grupo Fishman.

IV. Proceso Andrussov para la producción del Cianuro de Sodio

De acuerdo a las expectativas que busca demostrar el presente estudio, respecto al aprovechamiento de facilidades propias, tales como el uso del gas natural y el amoníaco, que también se fabrica a partir del mismo, éste trabajo se basa en el Proceso de Andrussov, en primer término, para la producción del Acido Cianhídrico y luego la formación del Cianuro de Sodio al reaccionar con el álcali respectivo (NaOH) y su posterior procesamiento para obtener el producto final de Cianuro de Sodio sólido que se va a comercializar.

4.1. Obtención del Acido Cianhídrico a partir del Gas Natural

El Acido Cianhídrico puede ser obtenido por el calentamiento de una mezcla de gases o compuestos carbonados gaseosos y amoníaco en ausencia o presencia de catalizadores. Esta reacción es altamente endotérmica y son requeridas altas temperaturas a las cuales grandes cantidades de amoníaco se descomponen y se pierden. La reacción que se produce a éstas condiciones es:



En el proceso se requiere cerca de 60 000 J, las cuales deben ser suministradas en el reactor. La gran cantidad de calor requerido hace que el proceso sea muy difícil y tedioso cuando se lleva a cabo a escala comercial. Aún si el proceso es llevado a cabo con la ayuda de un catalizador, éste es lento, así que no existe una mayor ventaja, el usar o no catalizador en el proceso.

Por ello, en vez de aplicar externamente calor y el empleo de catalizadores, se hace reaccionar el gas natural que contiene metano con el amoníaco, en una llama producida por ignición de ambos en presencia de cantidades apreciables de oxígeno hasta que combustione una gran cantidad de metano, la cual se da en forma de explosiones, de tal manera que proporciona el calor necesario para la

reacción entre los remanentes del metano y el amoníaco. Las dificultades que presenta la reacción, el costo de los equipos y el control de la presión requeridos para controlar la explosión en el reactor, también harían casi inoperativo éste proceso. Así, para evitar éstas dificultades del proceso descrito, se procede a convertir ésta reacción endotérmica en una reacción exotérmica catalítica; es decir, obtener el ácido cianhídrico a partir de la mezcla de amoníaco y metano del gas natural y una apropiada cantidad de oxígeno obtenido del aire a temperaturas elevadas para producir la oxidación catalítica del amoniaco. De ésta manera, el amoniaco y el metano del gas natural son convertidos catalíticamente por el oxígeno con la asistencia del catalizador, obteniéndose como producto principal el ácido cianhídrico con un mayor rendimiento.

Después que el catalizador ha sido calentado al inicio, cerca de la temperatura de reacción, éste es generalmente mantenido a dicha temperatura por el mismo calor desarrollado. Para hacer que la reacción sea exotérmica, la cantidad de oxígeno inyectado al reactor, como mínimo debe ser el 10% en volumen de la suma de los volúmenes de amoníaco y de metano gaseosos, pero debe ser menor al volumen que produciría la combustión completa del amoníaco y del metano que podrían terminar convirtiéndose en agua, dióxido de carbono y nitrógeno. Dependiendo de la cantidad de oxígeno empleado, los rendimientos del ácido cianhídrico variarían de acuerdo al tipo de hidrocarburo empleado, pero en el caso de uso del metano se obtienen buenos rendimientos, ya que presenta la proporción molecular de oxígeno de 1,5 para una mezcla de una proporción molecular de amoníaco y de metano.

Tal como se mencionó, el amoníaco y el metano no deben ser completamente quemados y por ésta razón la cantidad de oxígeno no debe ser muy alta, por ejemplo, no debe ser una cantidad considerablemente mayor que 2 proporciones moleculares de oxígeno cuando se trabaja con una mezcla de 1 proporción molecular de metano y una proporción molecular de amoníaco. Evitando esto también se previene la formación de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, conocidos

como contaminantes (NO_x). Las temperaturas de trabajo deben estar, preferiblemente entre 700 y 1200°C, y la velocidad de flujo de los gases a través del catalizador debe ser bastante alta, ya que de lo contrario el rendimiento disminuye.

La reacción que se lleva a cabo en el proceso descrito es:



El agua formada reacciona en parte con el metano y forma monóxido de carbono e hidrógeno gaseosos. El monóxido de carbono no se forma en cantidades apreciables y después de la separación del ácido cianhídrico y el amoníaco en exceso, hay una cantidad de mezcla de gases, la cual puede ser empleada en sistemas de calentamiento. El proceso puede ser realizado a cualquier presión, pero es preferible aplicar presiones cercanas o iguales a la atmosférica.

Para evitar la aparición de la reacción inversa, la mezcla gaseosa resultante, que contiene el ácido cianhídrico, debe ser enfriada rápidamente a temperaturas por debajo de 400 hasta 300°C.

Para seleccionar adecuadamente la cantidad de oxígeno en la reacción, ésta debe ser tal que la suma de las proporciones del amoníaco y el metano sea menor que la unidad. Para obtener buenos resultados, resulta ventajoso emplear cantidades de metano en exceso en relación a las cantidades estequiométricas requeridas, como por ejemplo, excesos de 10 a 20% de la cantidad teórica correspondiente a la ecuación (1) de la reacción balanceada.

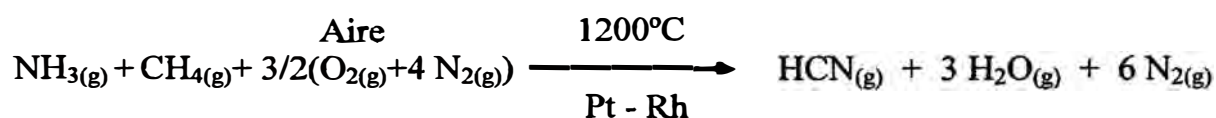
También las condiciones óptimas dependen de la naturaleza del catalizador, Pt-Rh, el tiempo de contacto de la mezcla gaseosa con el catalizador y de la naturaleza de los gases iniciales. Con el uso de un catalizador eficiente, el tiempo

de contacto podría ser extremadamente corto, por ejemplo, menos de 1/1000 segundos.

Los catalizadores elegidos pueden ser los catalizadores oxidados infundibles a la temperatura de trabajo. De ésta manera, por ejemplo, los metales nobles como el platino y el rodio podrían ser empleados en su forma natural o mezclados, de tal manera que sean depositados en la forma de su componente que más difícilmente pueda fundirse a condiciones de la reacción (1). En muchos casos, la reacción procede con mayor eficiencia después de algún tiempo de trabajo, es decir, después de transcurridas entre 20 a 30 horas.

El proceso se lleva a cabo normalmente sobre un lecho fijo formado por el catalizador, el cual puede tener la forma de escamas, esferas, chips, tejidos, rejillas o gasas. Cuando el catalizador se usa en forma natural (elemento) será aplicado adherido a un substrato inerte, tales como silicatos, alúmina, silimanita, etc., teniendo una dimensión promedio de 1/16 a 3/8 pulgadas. El catalizador se presenta generalmente en forma de muchas capas de finas mallas de gasa metálica entretejida a través de los cuales los gases reactantes pasan descendentemente.

El proceso de Andrussov para la formación del ácido cianhídrico, por la fácil adquisición de los reactantes empleados: metano del gas natural, amoníaco y oxígeno proveniente del aire, es en sí, el más usado comercialmente en el mundo, por tanto, se puede considerar la ecuación de la reacción química siguiente como parte del proceso real:



La reacción puede comenzar con el calentamiento de los gases iniciales y el catalizador a la temperatura requerida por la reacción o encendiendo la mezcla

gaseosa por medio de una flama, con lo cual la reacción procede sin alguna otra adición de calor.

Entre los subproductos de la reacción se encuentran el H_2 , CO y CO_2 . Una característica de éste proceso es que el catalizador llega a ser menos activo con el uso, esto se debe en parte, a la formación de hollín en el catalizador, lo cual permite el bloqueamiento de los lugares activos de la superficie del catalizador con una delgada capa de hollín. Para evitar esto, se tendría que trabajar con concentraciones controladas de metano en la alimentación de los reactantes y en consecuencia, la eficiencia de utilización del metano será reducida.

La presión del proceso no es un parámetro crítico y podría ser llevado a cabo a cualquier incremento o disminución de presión de acuerdo con la economía aplicada a la ingeniería de la planta. Es común que las operaciones se lleven a cabo a presiones ligeramente por encima de la presión atmosférica.

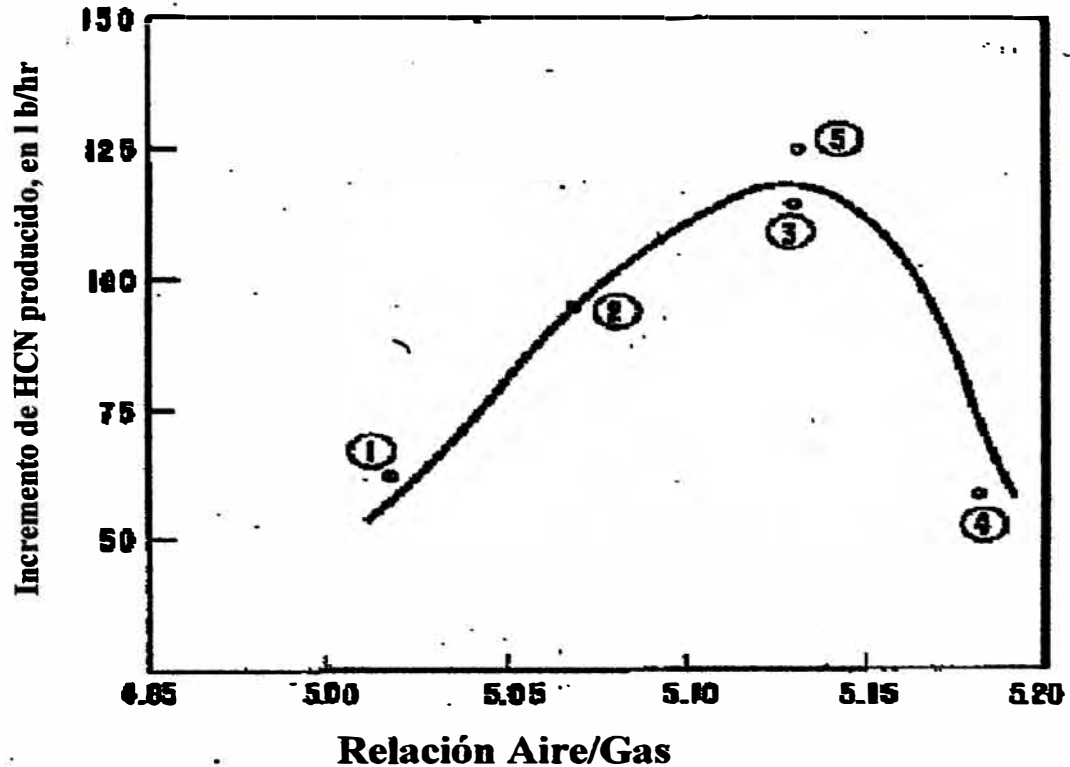
La composición de los gases de alimentación constituye una de las variables más importantes de rendimiento y conversión a HCN a partir de la reacción de la mezcla de gases: amoníaco, gas natural y aire, por lo que se fijan las relaciones de alimentación de los gases con la finalidad de obtener una composición de alimentación óptima. Estas proporciones óptimas varían dependiendo de las condiciones de operación, tales como el caudal, el tipo y edad del catalizador, el pre-calentamiento y la forma y tamaño del reactor. Por lo tanto, la relación o proporción óptima se determina y regula periódicamente para asegurar la máxima productividad y rendimiento.

Cuando solamente ingresan como parte de la reacción metano a través de gas natural, amoníaco y oxígeno junto con el aire, la razón inicial entre el aire y el gas natural debería fluctuar en el rango de 4,5:1 a 5,5:1; ésta razón será ajustada como consecuencia del incremento o la disminución de gas natural para lograr la máxima producción. Es preferible precalentar el gas natural para ser mezclado con

el amoníaco antes de la alimentación al reactor. Los gases usualmente son calentados a temperaturas que oscilan entre 300 y 500°C, pero preferiblemente el precalentamiento se realiza entre 450 – 490°C. De la experiencia se deduce que la relación entre el aire y el amoníaco más adecuada debe estar en el rango de 3:1 a 6:1; empleando precalentamiento, el rango varía entre 3,3:1 a 5:1. Con el precalentamiento adicional del amoníaco, se incrementa la producción de HCN pero disminuye la temperatura de reacción; por ejemplo, la temperatura del lecho que contiene el catalizador. Para conseguir un alto rendimiento, la alimentación de amoníaco debe ser la más alta posible, pero éste hecho tiene sus limitaciones que son, primeramente, que el amoníaco enfría la reacción o disminuye la temperatura del lecho que contiene el catalizador, la cual no puede estar por debajo de la mínima temperatura de reacción (1 200°C) y la otra es que tener amoníaco en exceso que no ha reaccionado puede causar problemas en el medio ambiente al salir como efluente del reactor. Para evitar ésta contaminación, la relación entre el aire y el amoníaco se determina a un valor seleccionado que debe estar entre 3:1 a 5:1, que debe ser mantenido constante, éste control es importante para obtener una máxima producción de HCN. Al mantener constante la relación entre el aire y el amoníaco, también es importante alimentar al reactor un flujo de masa constante. Esto se logrará controlando la presión y la temperatura de la alimentación, realizando los ajustes necesarios para mantener éste flujo constante.

La Figura 4.1 ilustra una operación típica de éste proceso. La producción de HCN es determinada primero por una relación específica aire/gas natural que se observa en el punto 1. Si disminuye el gas natural, la segunda lectura, registrada como punto 2, da la producción de HCN a esas condiciones. El resultado 2 se compara con el resultado 1 y más adelante se efectúan más disminuciones de gas natural, obteniéndose los puntos 3 y 4, hasta que las comparaciones indican que el pico de producción ha sido excedido y el valor máximo puede ser el pico 3. Para asegurar que el valor máximo (pico 3) pueda ser erróneo, se realiza un cambio adicional para incrementar la cantidad de gas natural y se identifica el pico 5.

Fig. 4.1. Ilustración típica del proceso descrito.

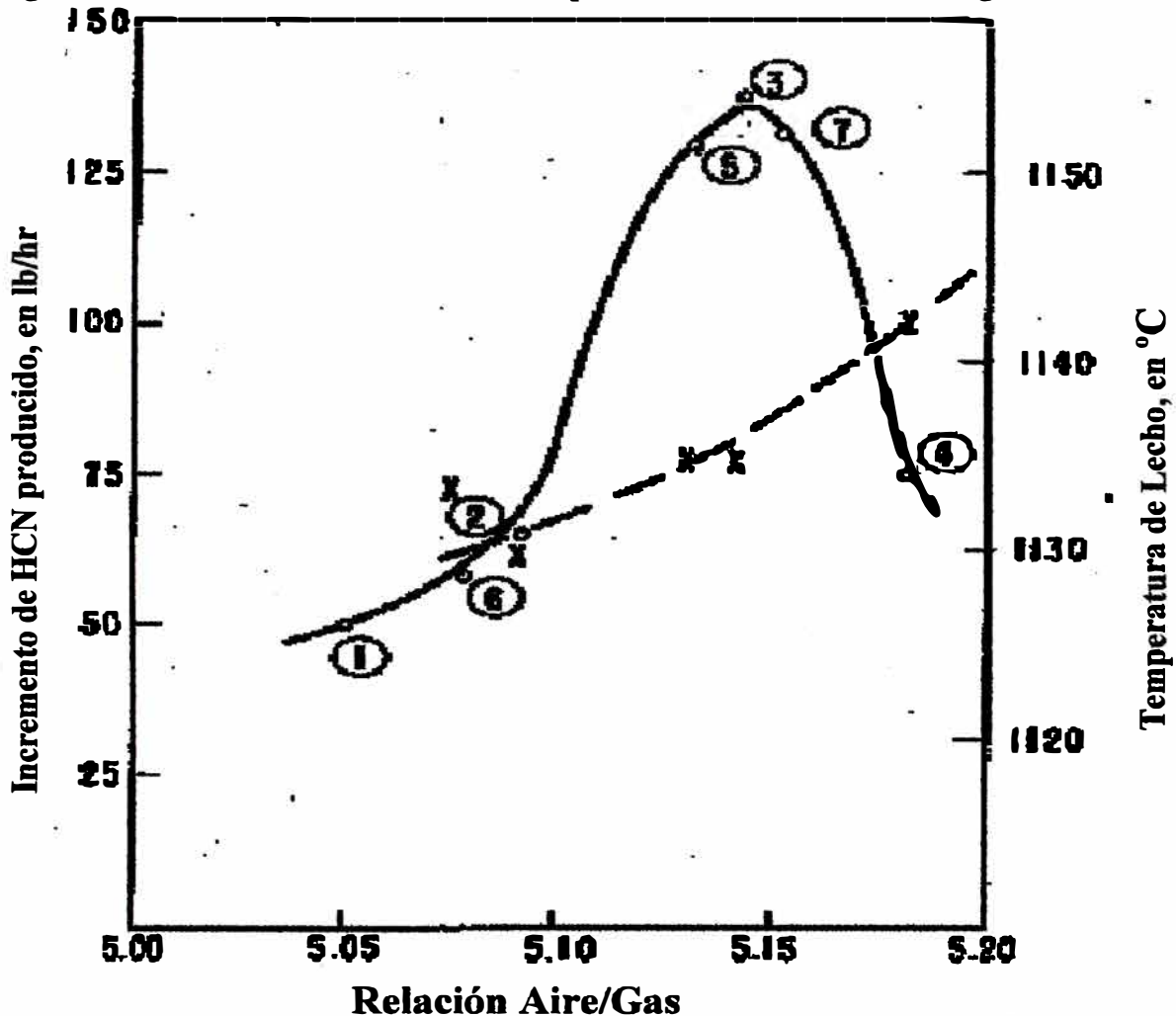


Fuente: Patente US 4 128 622, Proceso para producir Cianuro de Hidrógeno, E.I. Du Pont de Neumours.

En la figura 4.2, se muestran los resultados obtenidos de un proceso real en el cual el aire y el gas natural son precalentados a 455°C y alimentados a un reactor conteniendo un catalizador mixto de platino-rhodio (10% de rodio y 90% de platino). El catalizador se mantiene a la temperatura, que fluctúa entre 1100°C y 1150°C. El reactor es de sección transversal circular de 6 pies de diámetro, con parámetros de operación:

- Relación Aire/Gas Natural inicial: 5,05
- Caudal de Aire, pie^3/min : 9 170
- Relación Aire/Amoníaco : 4,8 : 1

Fig. 4.2. Proceso de obtención de HCN previo calentamiento de los gases a 455°C.



Fuente: Patente US 4 128 622, Proceso para producir Cianuro de Hidrógeno, E.I. Du Pont de Neumours.

El amoníaco es alimentado al reactor para obtener una relación entre el aire y el amoníaco de 4,8:1. El punto 1 de la figura 4.2 se determina calculando la masa de HCN en lb/h a partir del porcentaje en volumen de HCN que sale del reactor.

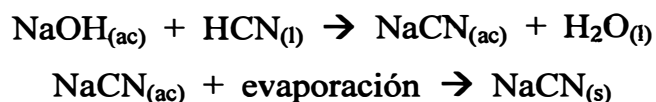
Si se mantiene constante la relación aire/amoníaco, la alimentación del gas natural al reactor va disminuyendo, obteniéndose otras tres lecturas de producción de HCN, representa en la figura 4.2 como puntos 2, 3 y 4. Incrementando luego, la alimentación de gas natural, se obtienen las lecturas de los puntos 5 y 6. La lectura final, identificada como punto 7, se obtiene cuando la relación entre el aire y el

gas natural es de 5,15. De ésta manera, el pico de producción máxima de HCN se identifica en la gráfica a una relación aire/gas natural de 5,14.

Las temperaturas del lecho son medidas también, a medida que se varían las relaciones aire/gas natural. Las lecturas se indican por la curva no continua en la figura 4.2. Esta curva demuestra que para la relación aire/amoníaco empleada, la mínima temperatura del lecho que contiene al catalizador y en donde se produce la reacción, no corresponde al punto máximo de producción de HCN.

4.2. Formación del Cianuro de Sodio

En la producción del NaCN, el ácido cianhídrico, HCN, puede ser neutralizado con una solución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH. El HCN se adiciona tanto en estado gaseoso como en estado líquido, y el NaOH se adiciona en solución acuosa para obtener una solución acuosa de NaCN. Los cristales de NaCN son formados durante la evaporación de la solución acuosa de NaCN. Las ecuaciones de las reacciones que se producen en el proceso son:



Generalmente, las empresas productoras de NaCN hacen reaccionar el HCN con una solución al 50% de NaOH que se alimenta al reactor.

El HCN obtenido por el proceso de Andrussow, anteriormente descrito, es decir, por la reacción catalítica de metano, amoníaco y aire, contiene una mezcla de diferentes componentes, entre los cuales está el HCN deseado, agua, amoníaco que no ha reaccionado, hidrógeno, nitrógeno y óxidos de carbono. Es por ello, que cuando el gas de síntesis HCN, es directamente absorbido en NaOH, las soluciones acuosas producidas contienen también, cantidades apreciables de impurezas.

Este gas de síntesis HCN es alimentado directamente desde el reactor a una torre de absorción, a través de una caldera. La temperatura del gas, dependiendo del diseño de la caldera, debe fluctuar entre 70 y 300°C. El proceso puede ser batch, pero sería más recomendable aplicar un proceso continuo.

La solución acuosa de NaOH adicionada al absorbedor puede tener cualquier concentración, pero es preferible una solución al 50% en masa o mayor. Es necesario mantener el exceso de alcalinidad en la absorción de la solución de cianuro para prevenir la polimerización de éste durante la absorción. La operación continua permite controlar la alcalinidad en un nivel bajo. En una absorción continua el NaOH libre debería estar en la menor cantidad posible para minimizar la absorción del dióxido de carbono y permitir que el carbonato de sodio reaccione con el HCN y lo suficientemente alta para evitar la formación de polímeros. El carbonato de sodio que se forma por la reacción de dióxido de carbono con el agente neutralizante, NaOH, es soluble en la solución saturada de NaCN en la cual su contenido puede estar cercano al 1,5% en masa y durante la cristalización del NaCN constituye una impureza. Adicionalmente, debido a que el carbonato de sodio tiene una relación de solubilidad inversa en soluciones acuosas de NaCN, podría causar su precipitación e incrustamiento en los intercambiadores de calor donde las temperaturas de superficie son altas, y pueden favorecer su formación.

Concentraciones menores a 50% en masa de NaOH pueden ser usadas cuando la temperatura es baja y el carbonato de sodio está presente en el sistema. La alcalinidad debe ser controlada hasta que el porcentaje de NaOH no caiga por debajo de 0,1% en masa, el cual debe mantenerse entre 0,1 - 0,5% en masa. La concentración del NaOH puede ser controlada por el pH.

La absorción directa de los gases de síntesis en las soluciones de NaOH se controla ventajosamente manteniendo un rango de 30 - 80°C. Manteniendo baja la temperatura se reduce la tendencia del HCN a polimerizarse y se minimiza la

descomposición del NaCN a amoníaco y formiato de sodio, lo que daría como resultado la disminución del rendimiento así como la contaminación del producto NaCN. Debido a que la tendencia a polimerizar se reduce a bajas temperaturas, el exceso de alcalinidad necesaria para evitar la polimerización será menor, permitiendo la producción de soluciones de NaCN de más alta pureza.

Cuando la temperatura de absorción se incrementa, más agua en estado gaseoso será llevada al absorbedor con los inertes, hasta que finalmente, más agua estará entrando al absorbedor con el gas de síntesis, la solución acuosa de NaOH y el agua de reacción. Como la solución del absorbedor llega a saturarse, se formarán cristales de NaCN en el absorbedor. En un absorbedor estándar, de columnas empacadas o de columnas de platos, la formación de cristales de NaCN perjudica el proceso porque pueden producirse obstrucciones. Para evitar la formación de solución saturada de NaCN, se debe controlar de preferencia la temperatura.

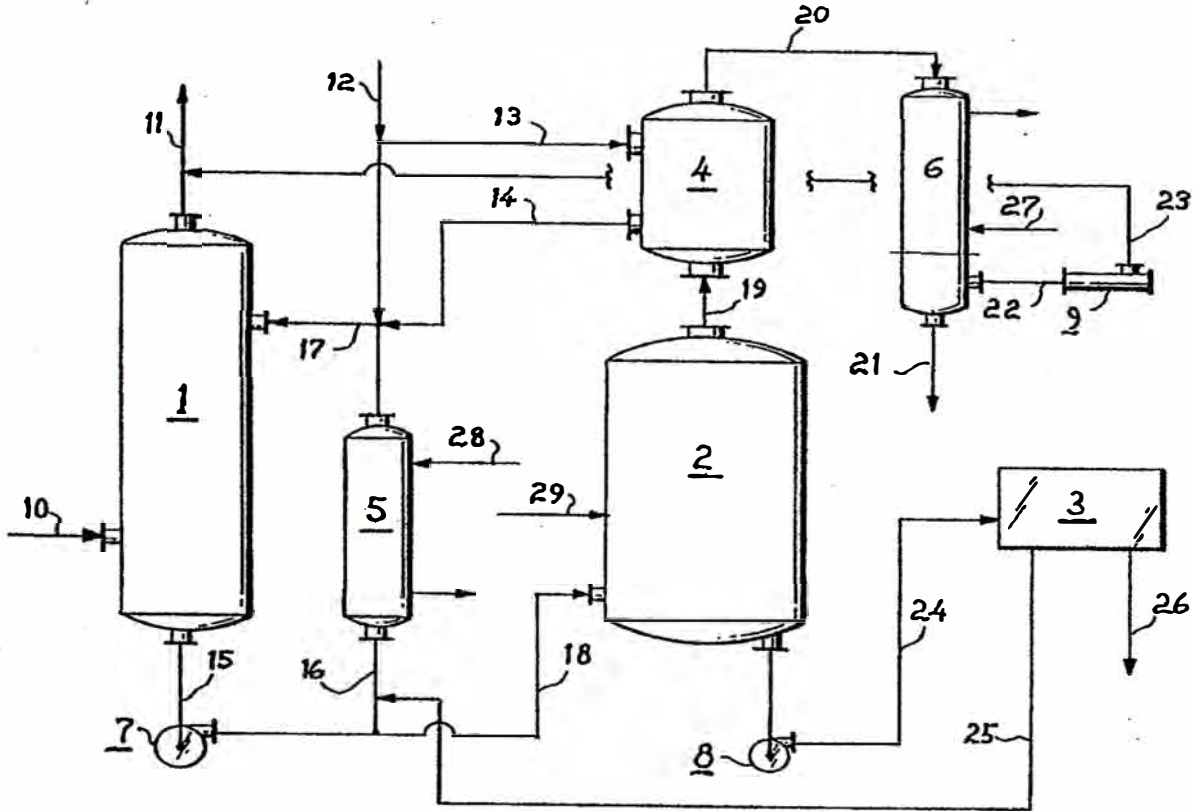
El absorbedor puede ser operado a presiones cercanas a la atmosférica. Las presiones más bajas que la presión atmosférica son deseables ya que reduce la formación de formiato y una menor concentración de NaOH sería requerida para prevenir la polimerización. A menores concentraciones de NaOH también se reduciría la absorción de dióxido de carbono.

4.2.1. Cristalización

Una vez producida la neutralización, se procede a la cristalización evaporando la solución para obtener una suspensión de cristales de NaCN, los cuales son separados de la suspensión y secados.

La solución de cianuro de sodio se bombea del absorbedor al evaporador. En la figura 4.3 se muestra un esquema formado por el absorbedor, el evaporador y las respectivas fuentes de alimentación y de recirculación, seguida por la respectiva explicación.

Fig. 4.3. Esquema para la Cristalización del Cianuro de Sodio



Procedimiento:

El absorbedor 1 contiene un líquido externo que se recircula mediante la bomba 7 y se complementa con el intercambiador de calor 5. El gas de síntesis de HCN entra al absorbedor 1 a través de la línea 10. Los vapores provenientes del absorbedor son descargados hacia una unidad de control de contaminantes tal como el quemador de gases a través de la línea 11. La solución acuosa de NaOH de 30 a 50% en masa se adiciona a través de la línea 12. Luego, el NaOH es desviado al absorbedor-cristalizador 4 para absorber los vapores de HCN que se encuentran en el vapor de agua existente en el cristalizador. El NaOH con el HCN absorbido se retornan al absorbedor 1 a través de la línea 14. Alternativamente, si los vapores de HCN no son absorbidos para retornar al absorbedor, el NaOH puede ser adicionado directamente al absorbedor 1 a través de la línea 17. La solución de NaCN producida en el absorbedor 1 es removido del fondo y

alimentado al cristizador evaporativo 2 a través de la línea 18 con un 30 a 42% en masa de solución de NaCN. El vapor de agua removido en el cristizador escapa al absorbedor 4 a través de la línea 19, donde el HCN es lavado; el HCN libre de vapor de agua sale a través de la línea 20 y se condensa en el condensador 6. El condensado sale a través de la línea 21. Los gases no condensables son comprimidos por la bomba de vacío 9, la cual mantiene la presión requerida (entre 50 a 100 mmHg) en el sistema de cristalización y los gases de combustión son llevados a través de la línea 23 a la línea 11 de descarga del absorbedor, y desde aquí a la unidad de control de la contaminación, es decir, el quemador de gases.

La solución saturada conteniendo cristales producido en el cristizador 2 se envía al separador sólido/líquido 3 a través de la bomba 8 y la línea 24. Los cristales son descargados del separador 3 a través de la línea 26 al sistema de secado del producto. El licor madre se recicla a través de la línea 25 al absorbedor 1, donde el exceso de NaOH es neutralizado (otra alternativa podría ser que todo o una parte del licor madre se recicle y retorne al cristizador). El agua de enfriamiento u otro refrigerante se abastece a los intercambiadores de calor 5 y 6 a través de las líneas 28 y 27, respectivamente. Vapor entra al cristizador 2 a través de la línea 29.

4.2.2. Secado y Compactación

Los cristales húmedos después de ser centrifugados, pasan a un secador que puede ser un horno que utiliza gas natural, el cual remueve el agua hasta menos del 0.1% en masa. Luego, los cristales secos son llevados a una prensa de compactación para producir NaCN en briquetas.

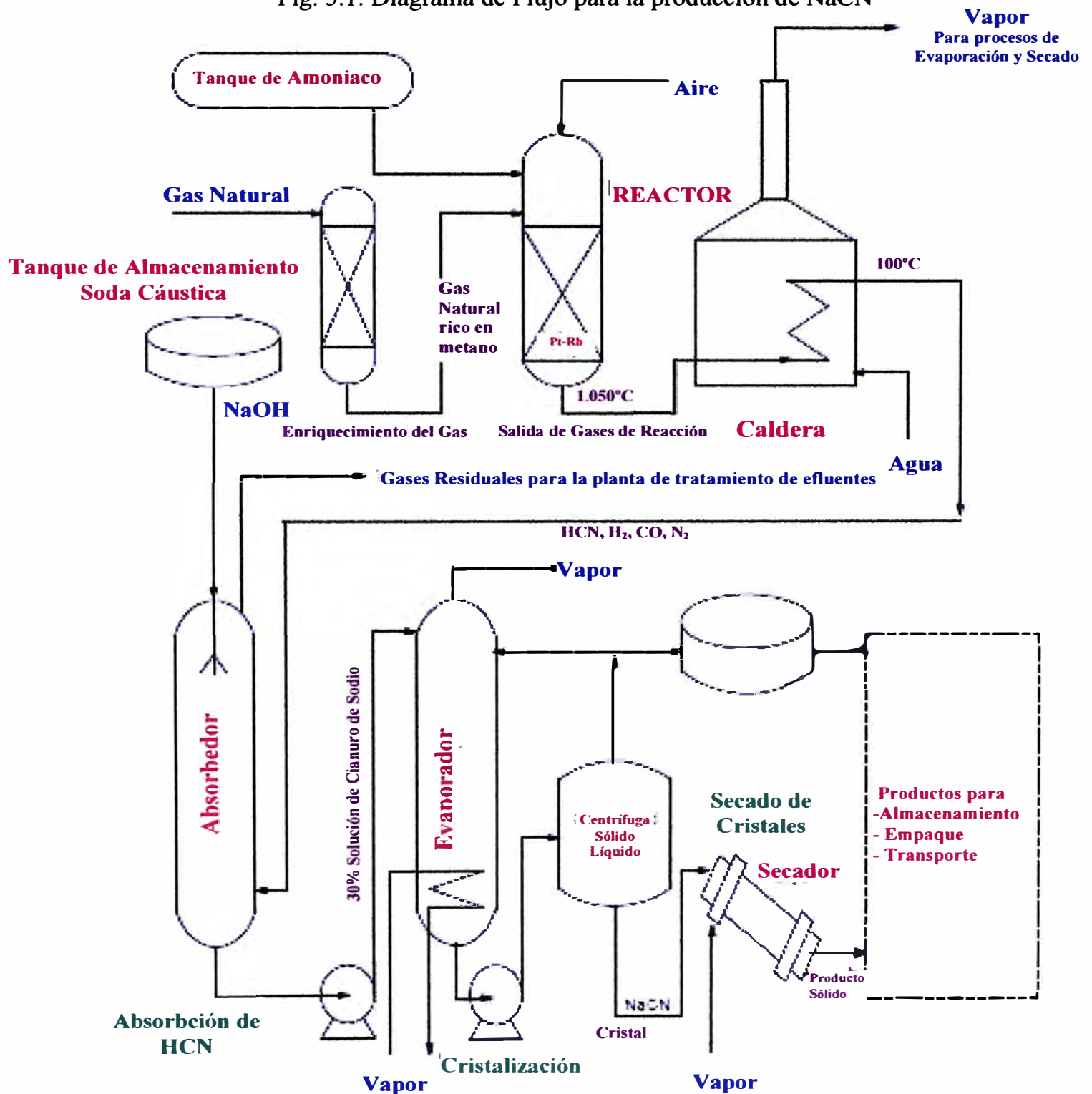
Usualmente, los cristales de NaCN son secados para que tomen la forma de briquetas. Las briquetas son colocadas en contenedores y enviadas a los consumidores. Estos contenedores son diseñados para evitar la exposición al aire atmosférico, ya que el NaCN es muy higroscópico y puede absorber la humedad

del ambiente. Si el producto está expuesto al aire atmosférico, éste tiende a endurecerse, dificultando el embarque y su almacenamiento. También, adicionalmente a esto, se agrega el costo de excluir el aire atmosférico.

V. Descripción de una Planta de Producción de Cianuro de Sodio

En el Diagrama de Flujo Simplificado de la figura 5.1 se muestra una planta de producción de Cianuro de Sodio, por el proceso de Andrussov.

Fig. 5.1. Diagrama de Flujo para la producción de NaCN



El diagrama presentado en la figura 5.1 representa a una planta que opera bajo el Proceso de Andrussow. Las materias primas usadas son el amoníaco, metano, aire e hidróxido de sodio o soda cáustica.

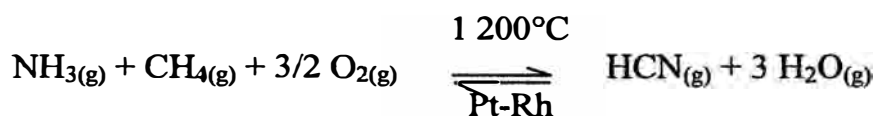
El amoníaco se presenta como líquido anhidro (-33,3°C) y es almacenado en tanques de almacenamiento especialmente contruídos para éste propósito. Antes de ser usado en el proceso se debe cambiar su estado físico al estado gaseoso, esto se consigue pasando el amoníaco líquido en contracorriente a través de un intercambiador de calor cuyos tubos contienen vapor.

El metano es suministrado como gas natural. Este gas es purificado y enriquecido por pre-tratamiento en la planta de enriquecimiento de gas. En planta se convierten los hidrocarburos más pesados como el etano, butano y propano en metano, mediante un cracking catalítico.

El aire es suministrado desde la atmósfera luego de pasar a través de un compresor.

El hidróxido de sodio o soda cáustica es suministrado desde la planta local productora o de tanques proveídos con el producto.

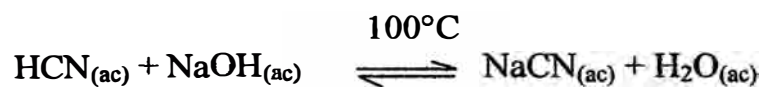
La mezcla gaseosa estequiométrica de amoniaco, metano y aire en estado gaseoso se lleva al reactor que contiene el catalizador de Platino-Rhodio, produciéndose la reacción de Andrussow a 1 200°C.



Los productos resultantes son el ácido cianhídrico y agua. Esta mezcla de gases, que además contiene algo de dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno, se lleva a una Cámara de enfriamiento o intercambiador de calor que contiene agua fría alrededor de los tubos, la cual, por intercambio de calor, se

convierte en vapor de agua disponible para otros procesos de secado. La mezcla gaseosa obtenida por el proceso de Andrussow se enfria hasta 100°C en el intercambiador de calor.

El gas HCN enfriado pasa a un Absorbedor donde se adiciona una solución de 50% en masa de hidróxido de sodio. El ácido cianhídrico absorbido reacciona con el NaOH_(ac) según:



El resultado es una solución de cianuro de sodio con una concentración de aproximadamente 30% en masa.

La solución de Cianuro de Sodio con ésta concentración se bombea desde el absorbedor a un evaporador donde el agua es removida hasta obtener una solución saturada de cianuro de sodio. Cuando se llega a la saturación de la solución, empiezan a formarse pequeños cristales cúbicos de cianuro de sodio. El producto resultante formado por cristales de cianuro de sodio y líquido son luego separados en una centrífuga. De aquí los cristales húmedos separados son alimentados a un Secador y el líquido enviado a un tanque de almacenamiento de solución residual para ser recirculada al evaporador.

VI. Presentaciones Comerciales

En el comercio se expende el NaCN en tres presentaciones:

6.1. Cianuro de Sodio Sólido

En estado sólido, la concentración del Cianuro de Sodio está en el rango de 98% a 99.5%. El Cianuro de Sodio sólido se puede presentar en forma de: Briquetas, Granular y Polvo. El Cianuro de Sodio en briquetas tiene forma de almohadilla, color blanco cristalino y no tiene olor. Las dimensiones de las briquetas de Cianuro de Sodio son aproximadamente 46,5 mm de longitud, 36,5 mm de ancho y 20,3 mm de espesor. En ésta forma el producto es fácilmente manipulado, está prácticamente libre de polvo, menos susceptible al aire y la humedad, y al mismo tiempo mantiene su facilidad para ser soluble. Esta forma de presentación del NaCN se usa principalmente en la industria minera para la extracción de oro de las menas auríferas.

Fig. 6.1 Cianuro de Sodio sólido en briquetas.



La otra forma sólida es el Cianuro de Sodio Granulado libre de polvo que es usado en la industria de la galvanoplastia y la síntesis orgánica y el Cianuro de Sodio en Polvo el cual es utilizado principalmente en la síntesis orgánica debido a que presenta un gran área superficial que ayuda a mejorar la eficiencia de la reacción.

6.2. Cianuro de Sodio Líquido

Este tipo de Cianuro de Sodio se presenta comercialmente en concentraciones que varían entre 26 a 32%. Es una solución amarillo-marrón, usado principalmente en la extracción del oro y en síntesis orgánicas.

6.3. Cianuro de Sodio Esparcido

Esta presentación comercial de NaCN se considera como una forma eficiente, productiva y deseable de envío de Cianuro de sodio sólido al consumidor. Se transportan en isotanques especiales, los cuales son tanques diseñados para transportar éste producto sin afectar su contenido durante el transporte. Generalmente, éste tipo de envío de producto se prepara para abastecer a centros mineros desde almacén cercano al puerto de descarga o a la planta de producción. Actualmente en el Perú no se cuenta con éste sistema de envío pero existe el interés de implementarlo, tanto por parte de consumidores como proveedores.

El isotanque es enviado al lugar de destino en camiones como el que se encuentra en la figura 6.2. El isotanque es transportado de acuerdo con las regulaciones acerca de productos peligrosos y debe cumplir los requisitos que requiere éste tipo de transporte. El producto es disuelto en un sistema cerrado y bombeado al tanque de almacenamiento. La solución de Cianuro de Sodio resultante tiene una concentración que varía entre 25 – 30% en masa. La operación de disolución se realiza por un transportista previamente entrenado para transportar el producto.

Fig.6.2. Camión e Isotank para el transporte de Cianuro de Sodio Esparcido



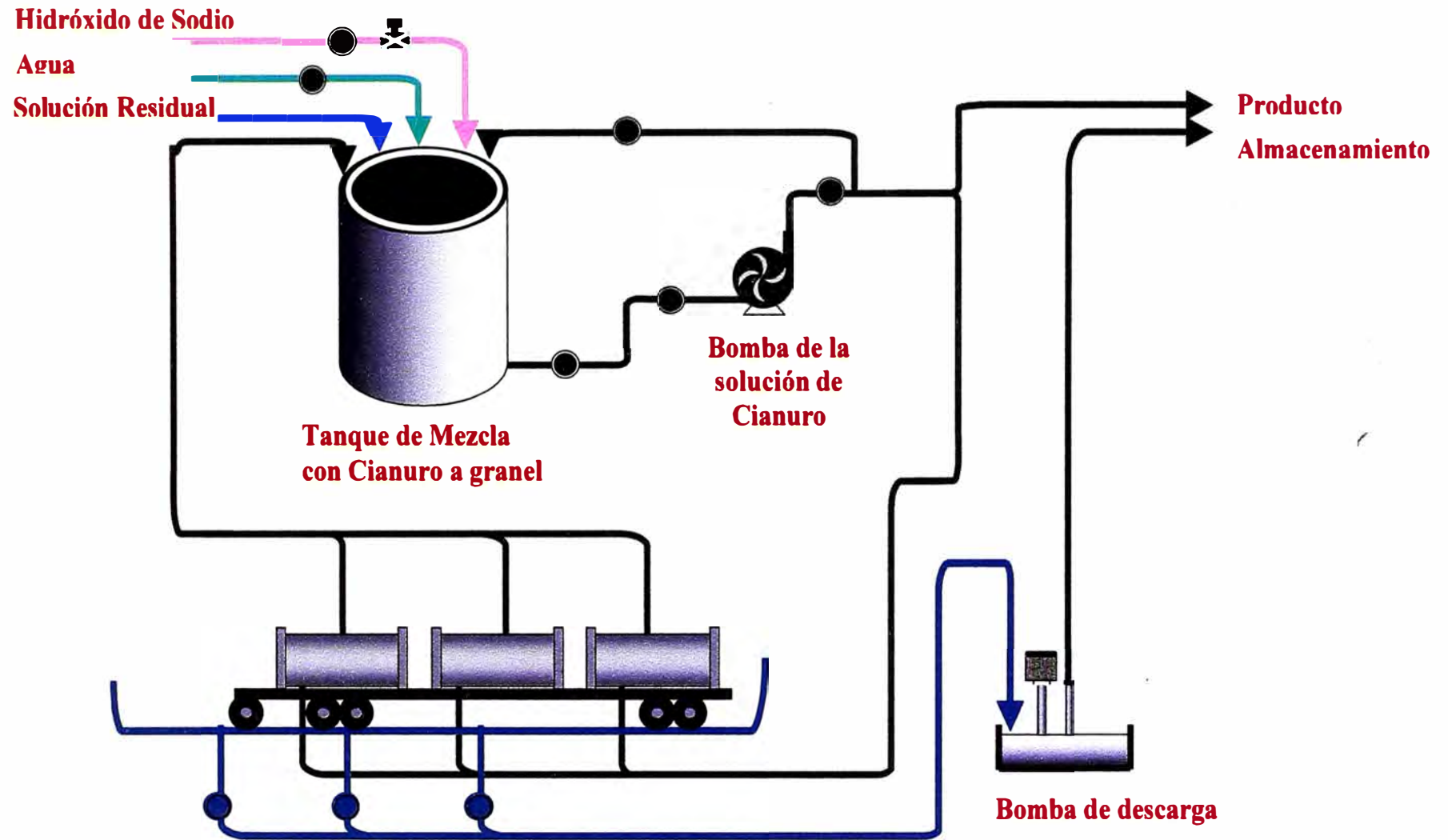
6.3.1. Procedimiento para la disolución del Cianuro de Sodio

En la fig. 6.3 se muestra el proceso que se realiza para la disolución del cianuro de sodio que a continuación se explica:

1. Un tanque de disolución contiene la cantidad de agua requerida para disolver el cianuro de sodio en los isotanques. Este tanque será llenado con agua y una pequeña cantidad de hidróxido de sodio que es añadido antes de empezar con la operación de esparcimiento. En general, es requerida la dosis de 1,1 litros de hidróxido de sodio al 50% en masa por m^3 de agua para mantener el pH por encima de 12. También se emplea la solución residual para la disolución, la cual resulta de los procesos previos de obtención de oro con cianuro de sodio, como por ejemplo, de los procesos de CIP/CIL y Amontonamiento descritos anteriormente.
2. El conductor del camión ubica el vehículo y el isotank en posición adyacente al tanque de disolución. Luego, el conductor viste el equipo apropiado de seguridad para la operación de esparcimiento.

3. El conductor conecta el tanque de disolución al isotanque que contiene 22 TM de cianuro de sodio sólido, a través de mangueras y empieza la recirculación de la bomba. El cianuro es totalmente disuelto en una hora.
4. Al final de la operación de disolución el tanque es vaciado hacia dentro del tanque de disolución.
5. La solución de cianuro de sodio es bombeada al tanque de almacenamiento especial.

Fig. 6.3. Esquema de la preparación de Cianuro de Sodio Esparcido

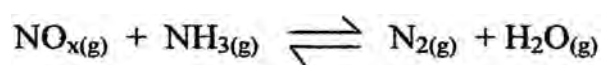


VII. Control de los Resíduos formados durante el proceso

Durante el proceso de enriquecimiento del gas, los componentes sulfurados deben ser removidos ya que estos envenenan el catalizador de platino. El dióxido de carbono, que está presente en el gas natural o producido durante el proceso de enriquecimiento del gas, es también removido.

Los controles medioambientales son un compromiso vital en la producción del cianuro de sodio.

El gas residual resultado de la sección de absorción, que contiene pequeñas cantidades de ácido cianhídrico, se pasa a través de un quemador en el cual se oxida el ácido cianhídrico y otros gases inertes a nitrógeno, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno. Antes de que estos gases puedan ser descargados a la atmósfera, son pasados a través de un sistema reductor denominado Denox, el cual disminuye los niveles de nitrógeno a un valor mínimo aceptable por las autoridades reguladoras. Este proceso llamado Proceso Exxon donde el gas de amoníaco presente en el vapor del producto combustionado se utiliza para reducir los óxidos de nitrógeno a nitrógeno y agua.

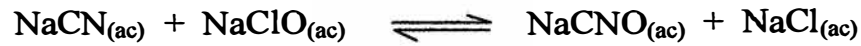


El calor liberado en la combustión del gas residual es usado para generar vapor.

El líquido residual de las descargas conteniendo pequeñas cantidades de cianuro de sodio son colectados en la planta de efluentes y bombeados hacia una unidad de recuperación donde el 99% del cianuro es recuperado.

La solución de cianuro de sodio recuperada en ésta unidad se recicla al proceso. Los efluentes residuales de la corriente es bombeado a los tanques de tratamiento de efluentes.

La solución de hipoclorito de sodio es añadida a los tanques de tratamiento de efluentes los cuales reaccionan con algunos remanentes de cianuro de sodio para producir cianato de sodio, según:



Esta corriente de efluente es previamente tratada y analizada para asegurar que los niveles de impurezas contaminantes no excedan los requerimientos establecidos por las entidades reguladoras antes de su descarga.

VIII. Consideraciones para el Manipuleo del Cianuro de Sodio

El aspecto más importante en el manipuleo de una sustancia química peligrosa como el cianuro de sodio, es que la gente que está en contacto con el cianuro debe asumir la responsabilidad por la seguridad utilizada durante todo el manejo del producto, lo cual involucra a los productores, compradores y los sistemas de transporte de cianuro de sodio.

Los transportistas de camiones, ferrocarriles y barcazas examinan a sus empleados, hacen un cuidadoso inventario de los paquetes, y establecen y mantienen sistemas de carga y descarga. Los productos se manipulan y transportan de acuerdo con protocolos establecidos por las respectivas industrias y en cumplimiento de las normativas nacionales e internacionales. En el caso de las compañías mineras, éstas establecen sistemas de control de inventario, mantienen la capacitación de los trabajadores y los programas de higiene industrial, y, al mismo tiempo, crean y mantienen sistemas relativos a las soluciones de los procesos y al manejo de residuos específicamente diseñados para mitigar y evitar la exposición al cianuro. Para lograr el éxito, se deben integrar todos los componentes del manejo de riesgos de manipulación de productos, sobre la base de cada proyecto específico.

8.1. Envasado

El cianuro de sodio es empacado comúnmente en cajas de madera retornables denominadas IBC (Intermediate Bulk Containers), que en español se traduce Recipientes Intermedios para Graneles (RIG), que son contenedores intermedios que contienen el producto a granel, los cuales son acomodados con una base integral paletizada que permite que sea manipulada por las máquinas elevadoras de carga, comúnmente conocidos en el medio como patos.

El cianuro de sodio es colocado dentro de una sola bolsa tejida de polipropileno adecuada al tamaño del RIG, la cual es herméticamente sellada con un forro de film de polietileno dentro del RIG. El empaque debe ser totalmente aprobado por la autoridad competente.

El uso de los RIGs retornables permite a los consumidores ahorrar en costos, evitar la disposición de los RIGs inservibles y evitar daños al medio ambiente.

Como el empaque de cianuro de sodio es considerado un Empaque del Grupo 1 de bienes peligrosos, en los lugares de producción, las autoridades competentes han impuesto ciertas restricciones en el transporte y distribución del cianuro sólido en RIGs. Una de ellas es solamente permitir que éstos RIGs puedan ser transportados en barco en travesías por el mar, en contenedores marítimos estandarizados y sellados de 20 pies.

En la figura 8.1 se muestra el almacenamiento de los RIGs en un almacén adecuado, apilados para ahorrar espacio y paletizados para que sea manipulado cómodamente cuando deban ser transportados.



Fig. 8.1. Recipientes Intermedios para Graneles (RIG)

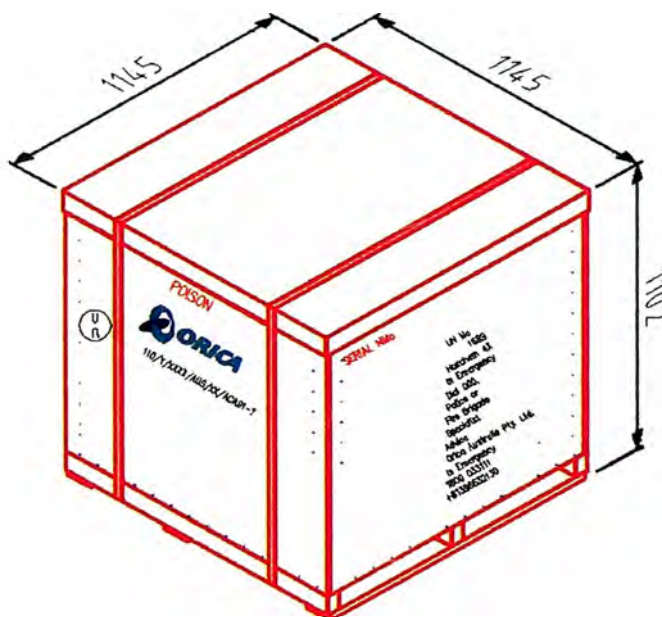
En la tabla 8.1 se presentan las dimensiones de los Recipientes Intermedios para Graneles (RIG).

Tabla 8.1. Dimensiones de los RIGs

Dimensiones	RIG Externo	RIG Interno	Dispositivo para sacar las Bolsas
Largo (mm)	1145	1120	1150
Ancho (mm)	1145	1120	1150
Alto (mm)	1102	1100	970

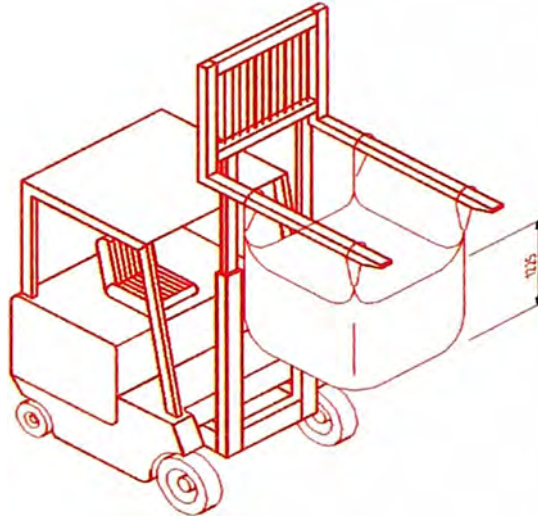
Tara (kg) = 70 a 130 máximo

Fig. 8.2(a). Dimensiones Externas de un RIG.



En la Fig. 8.2(a) se aprecia un RIG de la empresa Orica Chemicals de Australia, en el cual se presentan las dimensiones externas que deben tener cada una de éstas unidades para ser transportadas dentro de contenedores de 20 pies.

Fig. 8.2(b). Descarga un RIG de Cianuro de Sodio



En la fig. 8.2(b) se muestra la forma en que se descargan las bolsas de polipropileno conteniendo las briquetas de cianuro de sodio sólido, haciendo uso de un montacargas.

8.2. Almacenamiento

El cianuro de sodio es una sustancia química clasificada como un producto clase 6.1 (titulado como Materias tóxicas), Grupo de Empaque 1 veneno, número de Naciones Unidas (UN) 1689, regulado bajo normas referidas al Transporte de Bienes Peligrosos de cada país productor.

El cianuro de sodio no se puede almacenar con las sustancias que se indican por ser incompatibles con éstos:

- Agentes oxidantes – Clase 5
- Corrosivos, particularmente ácidos – Clase 8
- Comestibles, aditivos para alimentos, materiales que estarán en contacto con alimentos como por ejemplo, películas plásticas especiales.

El cianuro de sodio debe estar adecuadamente separado de las sustancias mencionadas. El área de almacenamiento debe estar seca y libre de humedad mientras el cianuro se encuentre almacenado.

También se debe tener presente que el equipo de control de incendios debe contener cianuro de sodio. El contacto con agua o con un medio ácido liberaría gas de ácido cianhídrico el cual es altamente tóxico. El contacto del cianuro de sodio con agentes oxidantes producirá una rápida reacción dando como resultado una situación de alto riesgo de incendio.

El cianuro de sodio se almacena en un área protegida la cual debe encontrarse bajo estricta supervisión. El producto debe ser almacenado, mantenido y usado de acuerdo con los estándares de seguridad del fabricante y del consumidor final, supervisados por la autoridad competente. Solamente el personal autorizado tiene acceso al almacén y éste debe estar entrenado en los peligros que puede producir el cianuro de sodio, para poder manejar el producto.

El área de almacenamiento debe estar seca, fría y bien ventilada. El producto que se encuentra en stock se mantiene en contenedores adecuadamente etiquetados (de preferencia en el empaque original) y son mantenidos cerrados todo el tiempo.

8.3. Transporte

Para transportar el cianuro de sodio se requiere cumplir con la normativa vigente. En Perú, el transporte terrestre que realizan las empresas importadoras del producto, en su mayoría centros mineros, está regulado por la Ley 28256 que norma el transporte terrestre de materiales y/o residuos peligrosos. En los contenedores se usan placas (rombos) que indican el grado de peligrosidad de la sustancia transportada.

En el caso del transporte marítimo, los contenedores marítimos son utilizados para el traslado de los RIGs. Exactamente, solo 20 RIGs pueden ser colocados en cada contenedor marítimo de 20 pies y una vez descargados, éstos son empacados y devueltos. Al momento de descargar un contenedor, se empieza abriendo parcialmente las puertas para comprobar que la carga está intacta, en su respectivo

lugar y que es casi improbable que pueda causar algún daño personal. Luego se espera una hora para empezar la descarga, pues se debe asegurar que el contenedor esté ventilado. En caso de que se perciba un olor inusual, se miden los niveles de gas de ácido cianhídrico en la atmósfera para asegurar que no excedan los estándares de exposición recomendados. Entre los instrumentos de medición conocidos se encuentran el detector de Drager o el de Kitagawa. El olor característico del gas de ácido cianhídrico, que es el olor de almendras amargas no debe ser necesariamente usado como indicador de la presencia de éste gas, basta con sentir un leve olor inusual. El olor de amoniaco también podría estar presente, pero éste olor no causa una situación de alarma y solo debe esperarse a que el área se ventile.

IX. Toxicidad, Salud y Seguridad

El Cianuro es uno de los venenos de acción rápida más conocidos. Los componentes del Cianuro de Sodio incluyen al Acido Cianhídrico (HCN) en estado gaseoso y líquido.

El envenenamiento podría producirse por la absorción a través de la piel intacta, como un resultado del contacto directo con las formas sólidas, líquidas o gaseosas del cianuro o por ingestión de las formas sólidas o líquidas o respiración del gas. El envenenamiento podría ocurrir a través de la contaminación de los ojos.

9.1. Síntomas del Envenenamiento con Cianuro.

El desarrollo de los efectos tóxicos depende de la dosis, la ruta de exposición y el tiempo sobre el cual la exposición ocurre. El efecto más rápido y serio de envenenamiento por Cianuro usualmente ocurre cuando es inhalado. Esto puede ocurrir al respirar el gas del ácido cianhídrico, el cuál está en la atmósfera, o luego de la ingestión de líquidos o sólidos donde las sales de cianuro reaccionan con ácido Hidroclórico, $\text{HCl}_{(\text{ac})}$, en el estómago liberando ácido cianhídrico en forma de gas pero, debido a que la absorción es baja, los síntomas llegan a ser aparentemente menos rápidos que vía inhalación de dosis similares.

Los síntomas no necesariamente podrían aparecer en el orden indicado abajo y podría ser que no todos se presenten a la vez en la víctima afectada.

Los signos y síntomas de un envenenamiento poco severo o temprano incluyen:

Dolor de cabeza, vértigos, náuseas y vómitos.

Respiración inicial rápida seguida por una sensación de sofocación.

Sabor metálico en la boca.

Debilitamiento general, falta de fuerza en los brazos y piernas.

- Irritación de la piel y los ojos (una sensación de quemadura) podría ocurrir luego de la exposición al gas, así como irritación a la nariz y garganta.

El envenenamiento severo por cianuro se caracteriza por:

- La tez de la víctima se hace guinda.
- Presentar sofocación en la respiración.
- Pérdida de la conciencia.
- Cese de respiración y muerte.

Dosis letales reportadas:

Cianuro de Sodio (sólido)

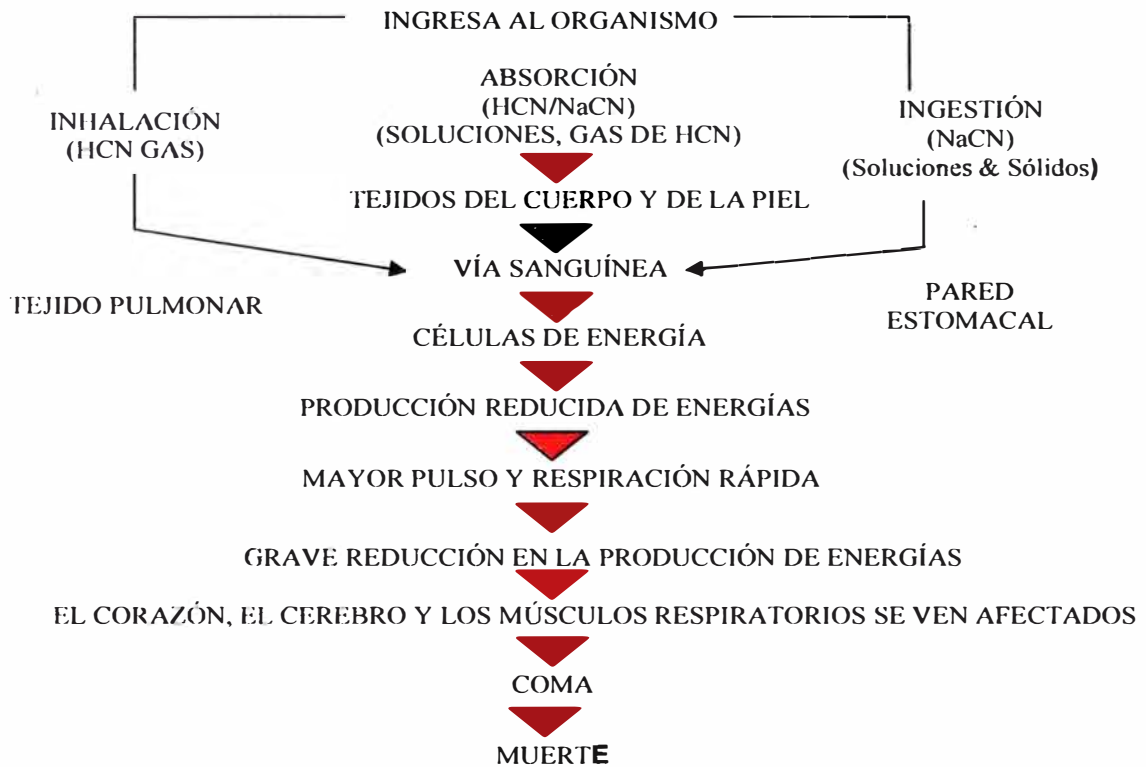
- La menor dosis oral que es considerada letal en los humanos: 2,9 mg/kg.

Acido Cianhídrico (gas)

- La menor concentración letal cuando es inhalado en los humanos: 120 mg/kg/ h.

Mientras que el ácido cianhídrico es reportado de tener un olor característico a almendras amargas, éste hecho nunca debería ser usado como un signo de alerta al peligro; porque entre el 20 a 40% de la población es incapaz de discernir éste olor.

A continuación se detalla el proceso de envenenamiento por cianuro de sodio en los seres humanos:



9.2. Límites de Exposición Ocupacionales

Los datos de la tabla 9.1 han sido tomados de los Estándares de Seguridad en el trabajo a la Exposición de Australia y de la Conferencia Americana de Gobierno de Higiene Industrial (ACGIH).

Las respuestas fisiológicas comunes al envenenamiento por el ácido cianhídrico gaseoso, $\text{HCN}_{(g)}$, se presentan detalladas en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1. Respuestas Fisiológicas a diferentes concentraciones de $\text{HCN}_{(g)}$

Concentración ppm	Respuesta Fisiológica
18 – 36	Ligeros síntomas después de muchas horas
45 – 54	Síntomas tolerados por ½ - 1 hora con efectos inmediatos o retardados
110 – 135	Síntomas fatales después de ½ - 1 hora
181	Síntomas fatales después de 10 minutos
270	Síntomas inmediatamente fatales

Los riesgos incluyen no sólo los impactos sobre la población en general, sino también sobre quienes tienen mayor probabilidad de estar expuestos al peligro, como los que trabajan en un sitio específico. Por ejemplo, la posibilidad de que un trabajador entre en contacto con cianuro en las minas tiene lugar durante la recepción, descarga, manipulación y almacenamiento de briquetas sólidas de cianuro de sodio.

Si el proceso de cianuración se mantiene en un alto nivel de alcalinidad (pH 10,5 o superior), casi todo el cianuro libre está presente como ión cianuro, CN^- , en las soluciones del proceso. En tales condiciones, el escape del cianuro de hidrógeno gaseoso, $\text{HCN}_{(g)}$, de las soluciones es bajo, de manera que el riesgo de inhalación para los trabajadores se puede manejar.

Los trabajadores deben usar máscaras de protección respiratoria contra los posibles peligros a través del aire. La capacitación para la colocación, uso y prueba de dicho equipo se incorpora a los procedimientos de la compañía relacionados con la salud y la seguridad. La mayoría de las modernas operaciones mineras tienen detectores o monitores de $\text{HCN}_{(g)}$ que hacen sonar alarmas en áreas cerradas donde pueda haber $\text{HCN}_{(g)}$. La mayoría de los seres humanos pueden

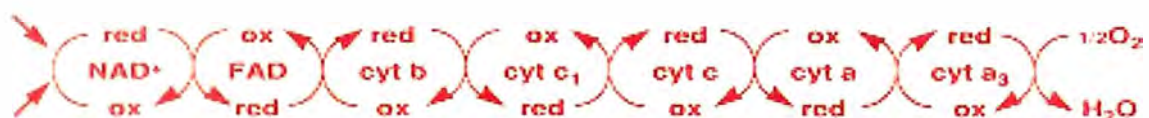
detectar el olor del ácido cianhídrico gaseoso (olor a almendra amarga) en concentraciones inferiores a las que pueden resultar peligrosas para su salud.

9.3. Mecanismo de Envenenamiento por Cianuro

El cianuro es un veneno de acción rápida capaz de matar a una persona en cuestión de minutos si está expuesta a una dosis suficientemente elevada. Los seres humanos pueden estar expuestos al cianuro mediante inhalación, ingestión o absorción a través de la piel. El cianuro impide a las células utilizar el oxígeno, lo cual causa hipoxia de los tejidos y “cianosis” (coloración azulada de la piel). El sistema respiratorio deja de nutrir a las células con oxígeno, un estado que, si no se trata, causa respiración rápida y profunda seguida por convulsiones, pérdida del conocimiento y asfixia.

El envenenamiento por cianuro da como resultado la inhabilitación de la persona de usar oxígeno. El ácido cianhídrico no interfiere con el transporte de oxígeno en el cuerpo, pero evita la utilización de oxígeno a nivel celular. Esto ocurre porque las enzimas oxidativas mitocondriales, específicamente, la mitocondria oxidasa, son inhibidas.

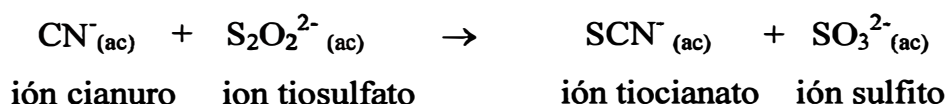
La cadena respiratoria en la mitocondria se compone esencialmente de una serie de componentes reversiblemente oxidables:



Los componentes finales de la cadena son citocromas (proteínas) conteniendo un átomo de hierro, Fe, en lugar de un estado oxidado férrico, Fe³⁺, o un estado reducido de ión ferroso, Fe²⁺. La producción de energía por la mitocondria es acompañada por el bajo paso de electrones en la cadena respiratoria por la reversible transición de éstos citocromas entre los estados oxidados y reducidos.

El oxígeno molecular es usado para re-oxidar los componentes vía la transferencia de electrones en el complejo citocromásico. El ácido cianhídrico bloquea éste paso resultando en una reducción de utilización de oxígeno hasta el punto donde el metabolismo oxidativo no puede encontrar demanda metabólica. Cuando esto ocurre en las células del centro respiratorio (localizado en el encéfalo), el control fisiológico de la respiración es comprometido conllevando a la detención de la respiración y muerte.

En caso de envenenamiento, se debe administrar a la víctima oxígeno y en la mayoría de los casos, aplicarle el antídoto intravenoso conocido como Kelocyanor, el cual contiene una solución de edetato de dicobalto, Co_2EDTA , el cual es utilizado en el tratamiento de la intoxicación severa por cianuros. El fundamento de su eficacia es debido a la propiedad de las sales de cobalto, de formar un complejo estable con el ión cianuro. Las dosis a administrar son: 300 mg seguidos de la administración de 50 mL de solución glucosada al 50%. Otro producto utilizado para intoxicaciones menos severas es el Tiosulfato de Sodio, el cual se administra vía intravenosa en asociación con nitrito sódico. Éste produce metahemoglobinemia y el ión cianuro, combinado con la metahemoglobina, produce cianometahemoglobina, de esta forma, la citocromo oxidasa queda protegida frente al ión cianuro. La disociación de la cianometahemoglobina pone en libertad lentamente al ión cianuro que es convertido en tiocianato por el tiosulfato sódico, y eliminado vía renal, según el siguiente mecanismo:



La dosificación para las intoxicaciones es de 50 mL de una solución acuosa al 25% por vía intravenosa repetida en un lapso de 1-2 horas.

X. Conclusiones y Recomendaciones

- El crecimiento de consumo de Cianuro de Sodio en el Perú y en el Mundo y la falta de productores en la región, favorecen la idea de fabricación de éste producto en nuestro país.
- Las reservas de Gas Natural que existen en nuestro país, favorecen el interés en el desarrollo industrial que toma el gas natural como materia prima para la producción de productos químicos, tales como el cianuro de sodio y el amoníaco.
- El Perú es un país geográficamente estratégico para crear un centro de distribución regional y mundial, principalmente, porque el Perú presenta el mayor crecimiento minero de la región.
- El Proceso de Andrussow para obtener el ácido cianhídrico es un proceso que es factible a nuestra realidad, usando gas natural que se proyecta como recurso abundante para el futuro y como base para el nacimiento de la industria petroquímica en el Perú, de cuyos procesos se obtendría el amoníaco también.
- El cianuro de sodio es un producto fácil de fabricar por el proceso descrito pero conlleva a una alta responsabilidad durante su manipuleo, tanto en el aspecto de seguridad, como en el de salud humana e influencia sobre el medio ambiente por ser un producto químico altamente tóxico.
- El Estado debería promover políticas de incentivo al desarrollo de la industria petroquímica y otras que podrían requerir tarifas de uso de gas natural dentro del proceso productivo.

XI. Bibliografía

- Andrussov L., United States Patent 1 934 838 (1 930), Production of Hydrocyanic Acid, Págs. 1-3.
- Crump E., U:S: Environmental Protection Agency, Estados Unidos (2 000), Economic Impact Analysis for the proposed cyanide manufacturing NESHAP, Págs. 1 – 7.
- Dirección General de Hidrocarburos, Ministerio de Energía y Minas (2 000), Ventajas del uso del Gas Natural en la Industria, Págs. 5 – 11.
- Knight J., Cyanide in Gold Mining (2 005), Quantity Methods in Rocks and Minerals, Págs. 3 – 8.
- Logssdon M., Kagelstein K. Y Mudder T., Consejo Internacional de Metales y de Medioambiente ICME (2 001), El manejo del cianuro en la extracción del oro, Págs. 9 – 11, 21 – 36.
- Loos K., McCullough K. y Whitworth K., E.I. Du Pont de Nemours and Company (1 978), United States Patent 4 128 622, , Process for Producing Hydrogen Cyanide, Págs. 1 – 6.
- Mining & Specialty Chemicals Division, Orica Australia Pty Ltd. (2 004), Sodium Cyanide Technical Manual, Secciones A, B y C.
- Mining & Specialty Chemicals Division, Orica Australia Pty Ltd., Pautas de Seguridad del Cianuro de Sodio, Págs. 7 – 25.
- Rogers J. y Green A., E.I. Du Pont de Nemours and Company (2 005), United States Patent 6 896 863, Sodium Cyanide Process, Págs. 1 – 8.
- Rogers J. y Porter Harold, E.I. Du Pont de Nemours and Company (1 989), United States Patent 4 847 062, , Process for Production of Sodium Cyanide, Págs. 1-16.
- Voight C., Kleinschmit P. y Walter E., Deutsche Gold – Undsilber – Scheideanstalt Vormals Roessler (1 979), Procedimiento para la preparación de cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico, Pág. 1.
- Wang B. & Bober R., Glatt Ingenieurtechnif GmbH (1 994), Procedimiento para preparar cianuro de sodio sólido, Págs. 1 – 7.