



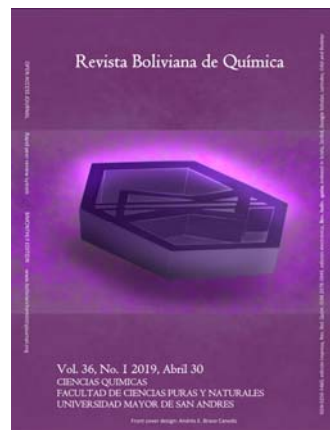
STUDY OF THE LIQUID EFFLUENTS OF CYANIDE COMPLEXES FOR INDUSTRIAL REUSE USING THE JARS METHOD

ESTUDIO DE LOS EFLUENTES LIQUIDOS DE COMPLEJOS CIANURADOS PARA LA REUTILIZACION INDUSTRIAL MEDIANTE EL METODO DE JARRAS

Received 03 19 2019
Accepted 04 25 2019
Published 04 30 2019

Vol. 36, No.1, pp. 10-18, Ene./Abr. 2019
Revista Boliviana de Química

36(1), 10-18, Jan./Apr. 2019
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.36.1.2



Full original article

Peer-reviewed

Eddy R. Lima H.¹, Luis F. Hau M.², Alberto F. Suero R.², Roberto P. Huamaní B.^{3,*},
Iris E. Aliaga V.⁴, Víctor B. Ascuña R.³, Stefany Cruz P.³

¹Escuela de Post Grado en Ingeniería de Procesos, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Metalúrgica, phone +5154282813, Arequipa, Perú, metalurgia@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmetalurgia/>

²H&M Chemical Group SAC, Prolongación Federico Recavarren N° 1328-306, phone +51990260780, Lima 034, Perú, lhaumendoza@hotmail.com

³Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Metalúrgica, phone +5154282813, Arequipa, Perú, metalurgia@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmetalurgia/>

⁴Escuela Profesional de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Metalúrgica, phone +5154282813, Arequipa, Perú, metalurgia@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingquimica/>

Keywords: *Cyanide, Ferric salts, Hydrogen peroxide.*

Palabras clave: *Cianuro, Sales férricas, Peróxido de hidrogeno.*

ABSTRACT

The present research work is of the analytical and experimental type for the destruction of effluent cyanides from the mining sector in La Libertad, Peru. The trials were monitored daily for a week. The characterization of the metallurgical effluent in terms of the cyanide content was 800 ppm. The solution treatment process was adapted to eliminate the cyanide complexes, as well as the process of the tailings solutions applying the "Jars Method". Said method makes use of hydrogen peroxide, ferric salts and the addition of an inorganic polymer (Flocculant).



With the use of this technology it was possible to precipitate the cyanide complexes, then the filtered solution obtained was recirculated in countercurrent carbon columns to eliminate heavy metals present in the treated samples; the treated effluents can be reused at an industrial level with a low pollution profile and friendly environment.

The 2^K experimental design was used to corroborate the study with 11 metallurgical tests were carried out using the Pitcher Method. The method allows to adapt the water treatment at the industrial level; allowing to evaluate at scale and quickly the action that exerts on the stage of clarification, considering as variables the speed of agitation and quantities of reagents dosed in the process.

The solutions of effluents treated by the jars method, showed 0.8 ppm in content of cyanide complexes, acceptable rate for industrial recirculation.

*Corresponding author: rhuamanibe@unsa.edu.pe

RESUMEN

El presente trabajo de investigación es del tipo analítico y experimental para la destrucción de cianuros de efluentes del sector minero en La Libertad, Perú. Los ensayos se monitorearon a diario por una semana. Se realizó la caracterización del efluente metalúrgico en cuanto al contenido de cianuro que fue de 800 ppm. Se adaptó el proceso de tratamiento de soluciones para eliminar los complejos cianurados, así como el proceso de las soluciones de relave aplicando el "Método de Jarras". Dicho método hace uso de peróxido de hidrógeno, sales férricas y la adición de un polímero inorgánico (Floculante).

Con la utilización de esta tecnología se logró precipitar los complejos de cianuros, luego la solución filtrada obtenida se recircularon en columnas de carbón en contracorriente para eliminar metales pesados presentes en las muestras tratadas; los efluentes tratados pueden ser reutilizados a nivel industrial con un perfil de contaminación bajo y de carácter amigable para el medio ambiente.

Se utilizó el diseño experimental 2^K para corroborar el estudio con 11 pruebas metalúrgicas fueron realizadas usando el Método de Jarras. El método permite adaptar el tratamiento de aguas a nivel industrial; permitiendo evaluar a escala y de manera rápida la acción que ejerce sobre la etapa de clarificación, considerando como variables la velocidad de agitación y cantidades de reactivos dosificados en el proceso.

Las soluciones de efluentes tratadas mediante el método de jarras, mostraron 0.8 ppm en contenido de complejos cianurados, tasa aceptables para la recirculación industrial.

INTRODUCCIÓN

Según los datos estadísticos del sector minero aurífero, uno de los sectores con mayor relevancia para la generación de inversiones. El oro se comercializa en forma de mineral de acopio, principalmente en sulfuros y óxidos.

El tratamiento del mineral aurífero mediante cianuración, genera impactos ambientales negativos debido a la elevada concentración y al elevado grado de toxicidad del ion cianuro en el ecosistema. Dicha contaminación debe ser tratada adecuadamente con el sistema tecnológico apropiado mitigando así, el efecto nocivo de los complejos de cianuro [1 y 2].

En este trabajo se estudió la evolución del proceso de destrucción de cianuro proveniente de la cianuración del oro, mediante la adición de sales oxidantes que permiten el acomplejamiento y así la destrucción del cianuro de manera eficiente. El aparato de prueba de jarra contiene cuatro remos para la remoción del contenido en seis envases de 1 litro. Un envase sirve de control, mientras que las condiciones de funcionamiento pueden variar entre los restantes cinco contenedores. Un medidor de RPM en la parte superior central del dispositivo permite el control uniforme de la velocidad de mezclado en todos los contenedores. [3].

A inicios de la década de los años setenta, la única forma de tratar residuos de la industria minera era la degradación natural de los desechos, en las canchas de relaves. Hasta la fecha, este método es el más común, aunque es complementado con otros procesos.

Dada la importancia que ha adquirido la preservación del medio ambiente, muchas instalaciones mineras nuevas y las ya existentes tuvieron que diseñar y construir sistemas de tratamiento para los desechos con contenido de cianuro [4].

En el Perú la eliminación de residuos de cianuro de operaciones mineras se ha realizado exclusivamente por degradación natural; sin embargo en la actualidad prácticamente toda las plantas de cianuración vienen desarrollando experimentalmente algún método de tratamiento de relaves o soluciones [5].



El empleo de la Adsorción por Carbón activado se debe a los intentos de emplearlo como catalizador en la oxidación del cianuro con oxígeno; pero se observó que el cianuro era en primer lugar adsorbido y después oxidado catalíticamente.

La presencia de iones metálicos, especialmente cobre, intensifica la eliminación de cianuro mediante la formación de un complejo cianuro de cobre. Posteriormente se investigó la eliminación del cianuro utilizando carbón granular activado sin oxidación [5].

Se encontró que para la eliminación del cianuro era necesaria la adición de cobre o níquel. El proceso consiste en la adición de iones metálicos seguido de un período de formación de complejos y de la adsorción en una columna de carbón activado granular. Sin embargo el costo inherente a la adquisición de carbón nuevo y su regeneración hacía el proceso inaplicable en la mayor parte de los casos en la que había contenidos elevados de cianuro en forma de ácido débil disociable.

El proceso INCO está basado en la conversión de cianuro en forma de ácido débil disociable a cianato, utilizando mezclas de SO₂ y oxígeno del aire, en presencia de concentraciones elevadas de cobre y controlando el pH dentro de un cierto intervalo. El proceso Noranda difiere en que se utiliza dióxido de azufre puro y no se necesita aire [6].

En el método INCO las distintas formas de cianuro se eliminan por procesos diferentes. Uno de los procesos efectúa la conversión del cianuro en forma de ácido débil disociable a cianato. Los cianuros complejos de hierro se reducen al estado ferroso y se precipitan de modo continuo [5 y 6].

La cloración alcalina es el proceso de destrucción del cianuro más antiguo y más conocido. Las primeras aplicaciones industriales 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. Existen aún aplicaciones en minería, aunque, la mayor tendencia en la depuración de aguas residuales de tratamiento metalúrgico, es hacia otros procesos de oxidación. El diseño del proceso se hace directamente a partir de la información sobre diseño de procesos obtenida por lo general mediante un programa de ensayos a escala de laboratorio o en instalación experimental. El proceso de cloración alcalina se ha empleado a escala industrial en unas ocho explotaciones mineras en Canadá y Estados Unidos. [5]

Durante los últimos años se han desarrollado y patentado dos procesos que utilizan el peróxido de hidrógeno para la destrucción del cianuro libre y de los cianuros complejos metálicos mediante la oxidación. El primer proceso conocido como proceso KASTONE, fue propuesto originalmente por DUPONT (Du-Pont Industrial Products, Bulletin N°20; y Mathre y DeVries, 1981). El proceso se realizaba con una disolución de peróxido de hidrógeno al 41 por ciento especialmente estabilizada el que contenía unos gramos de formaldehído y cobre. Dicho proceso, se ensayó primero en una unidad experimental en marcha continua en Homestake Mining Company [7].

Aunque se había diseñado un sistema de tratamiento con peróxido de hidrógeno a escala industrial para la Mina Homestake se dio la circunstancia que no se llevó a cabo. La primera instalación de una planta de tratamiento con peróxido de hidrógeno a escala industrial fue construida y explotada por Degussa en la Mina Ok Tedi, situada en Papua Nueva Guinea [8-9-10]. En ésta aplicación se ha utilizado solamente cobre, junto con peróxido de hidrógeno al 70 %.

Una estipulación hecha por el estado fue que se debe proporcionar algún medio de eliminación de cianuro como respaldo del sistema para la presa planificada de desechos de cianuro. Después de la consideración de varias alternativas, Ok Tedi Mining Limited decidió usar el peróxido de hidrógeno y DEGUSSA estuvo de acuerdo con diseñar una planta de detoxificación basado en su experiencia ganada en el trato de efluentes de muchas industrias diferentes en Europa [8,10].

EXPERIMENTAL

Enfoque metodológico

Para las pruebas se utilizó la solución barren, procedente del proceso de cianuración Merrill Crowe el cual contiene además de oro, metales pesados como Cu, Fe, Zn, Pb (20 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 25 ppm respectivamente), los cuales forman complejos al reaccionar con el cianuro a saber, Cu(CN)₂⁻ Fe(CN)₆⁴⁻; además están los metales pesados disociables y la formación de cianuro libre. Para ello se realizaron los análisis respectivos, e interpretaciones de resultados, considerando el siguiente esquema:

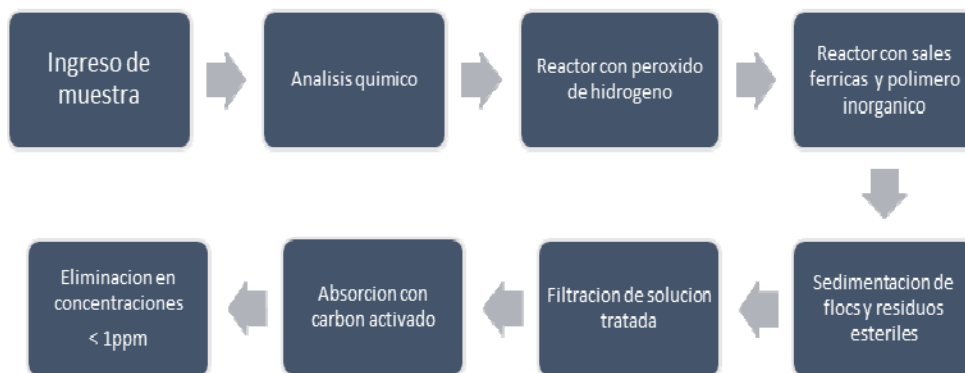


Figura 1. Secuencia del tratamiento de muestras. [Propia]

Las reacciones que se consideran para tales fines son la reacción con peróxido de hidrógeno, y la precipitación de complejos cianurados y metales pesados, estos procesos se complementan con la filtración de la solución tratada.

Reacción con peróxido de hidrogeno

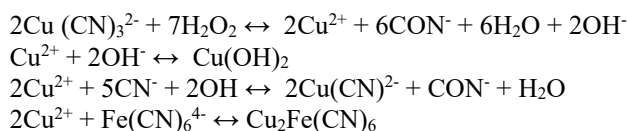
La reacción de oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno (50%), ocurre en una sola etapa donde puede diferenciarse dos secuencias de las reacciones [11].



Primera Secuencia: "Reacciones de Limpieza"

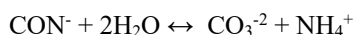
El sulfato de Cobre (0.1%) actúa como catalizador y agente de la oxidación del cianuro, (en la eliminación de complejos metálicos cianurados), además permite formar la mayor parte de complejos metálicos de cianuro y algunos hidróxidos que se depositan como precipitados. Actúa en conjunto como "limpiador" para que la formación de carbonatos e iones amonio sea posible.

Esta formación de hidróxidos consume alcalinidad razón por la cual se suele adicionar cal en algunos casos para controlar el pH en un nivel básico (pH=9), que en nuestro caso no será necesario.



Segunda Secuencia: "Hidrólisis del Cianato"

El cianato formado en la fracción de oxidación, se hidroliza para formar iones amonio y carbonato.



Se utilizó peróxido de hidrogeno al 50% [3]

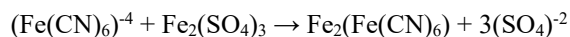
Precipitación de complejos cianurados y metales pesados

Tercera secuencia. "Precipitación con sales férricas".



Formados los complejos y para remover el hierro total, se utilizó sulfato férrico (5%) y sulfato ferroso (5%); ocurriendo las siguientes reacciones [10]:

Con sulfato férrico:



Con sulfato ferroso:

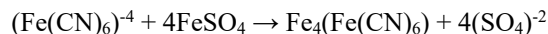


Figura 2. Formación de Complejos y Precipitación con sales Férricas.[3]

Cuarta secuencia. “Sedimentación con floculantes”

En esta etapa se agregó floculante con el objetivo de sedimentar todos los complejos en el sistema y de esta forma, separar los sólidos y líquidos.

Filtración de la solución tratada

Quinta secuencia: “Filtración”

La solución obtenida de la separación de fases es filtrada para seguidamente ser enviada a las columnas de carbón; cabe aclarar que luego de la sedimentación, en la solución aún permanecen los flóculos, que tapan, eventualmente los poros del carbón activado en el siguiente paso.

Sexta secuencia: “eliminación total de complejos cianoauríferos”

La solución es enviada hacia dos columnas de carbón para captar los complejos cianoauríferos que no fueron precipitados con el peróxido de hidrógeno ni con las sales férricas.

De esta manera se obtiene la solución limpia con parámetros < 1 ppm de cianuro formando complejos, que no afectaran al proceso industrial durante su recirculación.

Procedimiento

La secuencia experimental fue la siguiente, primeramente, se caracterizó la muestra, seguidamente se acondicionaron las instalaciones para la realización de las pruebas experimentales, las que se concluyeron con un análisis estadístico experimental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Concluidas las pruebas en laboratorio; se pudo realizar el análisis estadístico y la evaluación experimental que se detalla a continuación:

Resultados

Análisis estadístico

Para ello se realizó el diseño factorial 2^k con 3 réplicas centrales; considerando lo siguiente:

Factores: 3	Diseño de la base:	3, 8
Corridas: 11	Réplicas:	1
Bloques: 1	Puntos centrales (total):	3

Tabla 1. Tabla del diseño experimental [3]

Variables	Mínimo	Máximo	Promedio
H ₂ O ₂ (ml)	2	4	3
Sales Oxidantes (ml)	2	6	4
Tiempo (hrs)	4	12	8

Con los valores de las variables se procedió a codificar el modelo del diseño experimental, observándose; un alto nivel en recuperaciones, confirmando la eficiencia del método empleado.

Tabla 2. Tabla del diseño experimental [10]

Prueba	H ₂ O ₂	Sales oxidantes	Tiempo	% Recuperación
1	2	2	4	98.84
2	4	2	4	98.75
3	2	6	4	98.74
4	4	6	4	98.61
5	2	2	12	98.81
6	4	2	12	98.79
7	2	6	12	98.82
8	4	6	12	98.71
9	3	4	8	98.57
10	3	4	8	98.67
11	3	4	8	98.61

Al realizar la evaluación de la secuencia experimental, se pudo obtener las siguientes figuras de representación de respuestas de las superficies de las pruebas metalúrgicas (Figuras. 2-4).

Luego de calcular la varianza y los coeficientes codificados mediante el programa Minitab 17 se pudo determinar la ecuación de regresión de recuperación, vista a continuación:

$$\begin{aligned} \% \text{ Recuperación} = & 104.12 - 1.737\text{H}_2\text{O}_2 + 0.0036 \text{ Sales férricas} - 0.00813 \text{ Tiempo} \\ & + 0.1429 \text{ H}_2\text{O}_2 * \text{H}_2\text{O}_2 - 0.00469 \text{ H}_2\text{O}_2 * \text{Sales férricas} + 0.000859 \text{ H}_2\text{O}_2 \\ & * \text{Tiempo} + 0.000371 \text{ Sales férricas} * \text{Tiempo} \end{aligned}$$

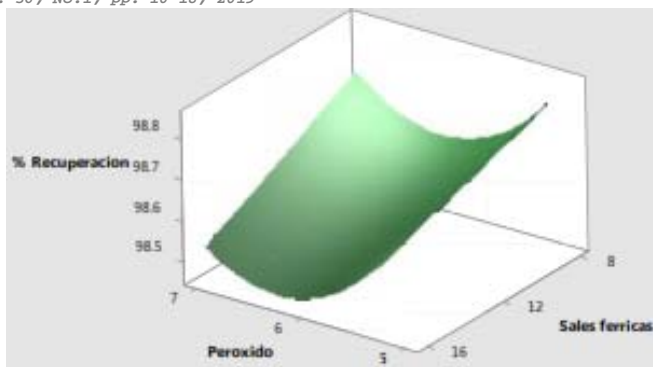


Figura 3. Gráfica de superficie de % de recuperación vs. sales férricas, H_2O_2 [3]

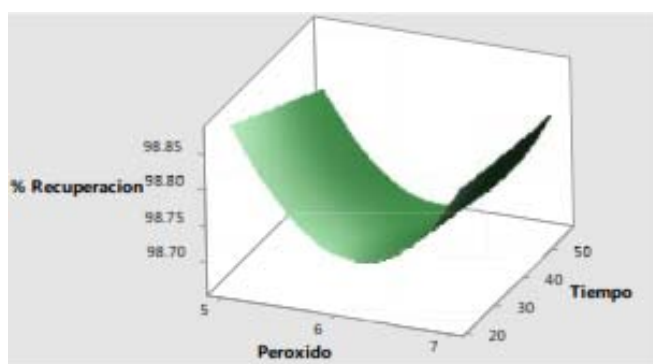


Figura 4. Gráfica de superficie de % de recuperación vs. tiempo, H_2O_2 [3]

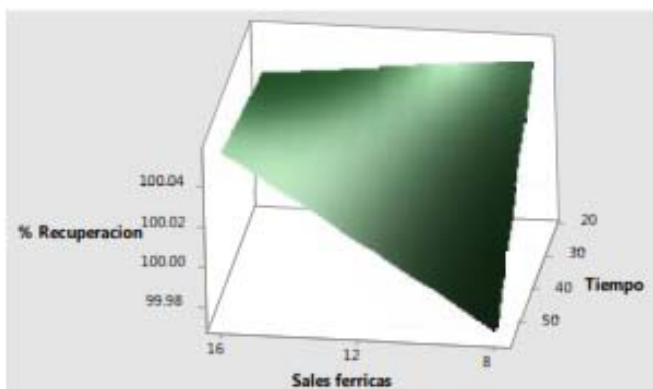


Figura 5. Gráfica de superficie de % de recuperación vs. tiempo, sales férricas [3]

Se observa que existe una relación directa entre las variables seleccionadas, de tal forma que se pudo alcanzar valores de destrucción de los complejos de cianuro bastante elevados; y con el apoyo de la ecuación de regresión se pudo determinar el comportamiento de las dosificaciones en diversos niveles que pueden ser corroborados de una manera técnica [3].

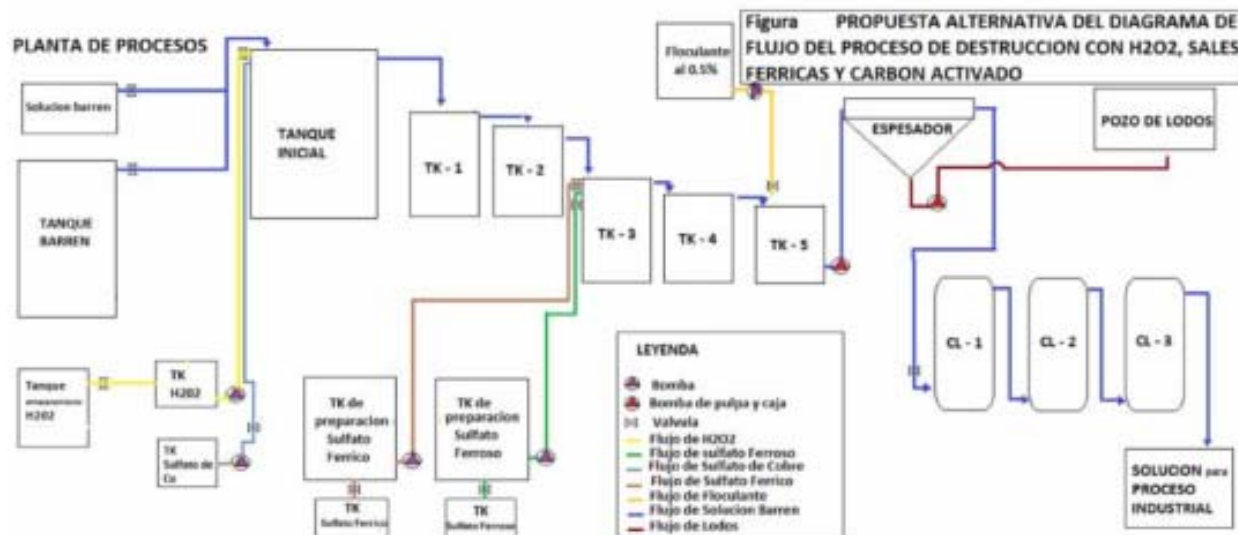


Figura 6. Propuesta alternativa para la destrucción de cianuro [3]

Las pruebas experimentales muestran se logró conseguir mejores resultados con la primera técnica, habiéndose bajado el contenido de los complejos de cianuro desde 800 ppm hasta 0.8 ppm con las dosificaciones adecuadas.

Discusión

El proceso de eliminación de cianuros de los efluentes líquidos junto con metales pesados producto de la lixiviación, ocurre mediante la formación de complejos de cianuro con medios acomplejantes de mayor potencial como el sulfato férrico y el sulfato ferroso; estos actúan formando una cadena pesada, la adición de peróxido de hidrogeno acompleja sobre todo los elementos contaminantes de las soluciones permitiendo la formación de flocs por la presencia de cargas eléctricas en el medio.

En consecuencia, la generación de flocs resulta dentro del sistema de agitación lenta y por ende tienden a sedimentarse progresivamente, de manera que van reaccionando con los reactivos acomplejantes creando un medio oxidante en el cual quedan atrapados los complejos de cianuro y de elementos pesados.

Para una mejor optimización del proceso la solución libre de complejos adversos se hace circular por unas columnas de carbón activado para captar y atrapar algunos elementos que pudiesen haber escapado de la formación de complejos [3].

CONCLUSIONES

La solución final es utilizable para la recirculación industrial, por sus bajos valores en concentraciones de elementos que no afectan en el proceso industrial.

La formación de flocs se incrementa con un mayor tiempo de agitación, aumentándose la recuperación de complejos estériles y lográndose la disminución de elementos acomplejados por CN^- , de las soluciones.

El porcentaje de cianuro y sus complejos precipitados medido en la muestra alcanzó 98.85% en la prueba 1 del diseño experimental; en la cual se utilizó peróxido de hidrogeno 2.15 ml (50%), sulfato férrico 4.8 ml (5%), sulfato ferroso 4.8 ml (5%) y polímero inorgánico Sedifloc 7030-HHM 0.3 ml (al 0.5%) en un tiempo de 11 hr 30 minutos habiéndose logrado una disminución en la concentración del cianuro total en la solución tratada hasta 8.04 mg/L (0.8 ppm).



Se constató una insignificante variación de las concentraciones de cianuro total luego de que las soluciones recircularon por un sistema de carbón activado en contracorriente, comparado con las concentraciones de soluciones clarificadas después del filtrado.

Este método es adecuado para la eliminación de otros elementos interferentes en la solución como: el hierro, cobre y zinc; quienes llegaron hasta valores < 0.05 , < 0.01 , < 0.11 en las soluciones finales respectivamente; observándose la presencia de sales de cianuro en los lodos estériles secos.

REFERENCIAS

1. Domic E., Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones, 1ra Edición, **2001**, Santiago, Chile, pp. 160 -175, 195 – 197.
2. Missari F., Metalurgia del Oro, 1ra. Edición, **1993**, Lima, Perú.
3. Huamaní R., Cruz S, “Tecnología de Tratamiento Con Sales Férricas y Peróxido para la Destrucción de Cianuros y Metales Pesados de los Efluentes Metalúrgicos Procedentes de la Cianuración” SNMPE, Premio Innovación Tecnológica en el Sector Mineroenergético **2018**. Lima, Perú.
4. <https://es.scribd.com/document/8270675/Manejo-Ambiental-de-Residuos-de-Cianuracion-de-Oro-en-El-Laboratorio-Metalurgico-de-La-Facultad-de-Ingenieria>, **2018**.
5. <http://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/cybertesis/551>, **2018**.
6. <http://cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/1020>, **2018**
7. Mudder T., S. Whitlock: Biological Treatment of Cyanidation Wastewaters, Min. Metall. Process, **1989**, Londres, pp 161 – 165
8. Knorre, H., Griffiths, A., Cyanide Detoxification with Hydrogen Peroxide Using The Degussa Process, Degussa Ag. Werk Wolfgang, Dept. FC-ATA, **1983**, Germany..
9. Knorre. H., Griffiths, A., Cyanide Detoxification with hydrogen peroxide using the Degussa process, Werck Wolfgang, **1990**, Alemania.
10. Knorre H., Griffiths A., Detoxification of Total Cyanide With Hydrogen Peroxide, Randol Gold Forum 88, 1ra Edicion, **1988**, Alemania, pp 89-90.
11. Ascuña, V., Zela, J., Bolaños, H., Mamani, P., Huamaní, R., Huanca, P. **2018**, Tratamiento de Soluciones de cianuración y precipitación de metales cianicidas por reacción con peróxido de hidrogeno y soda caustica, el Método Perso; obtención de lodos económicamente útiles, *Revista Boliviana de Química*, 35 (5), 155-161.