

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE
INGENIERÍA**
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



**“PROCESO DE DETOXIFICACION DE SOLUCIONES
CIANURADAS USANDO EL METODO INCO EN
EFLUENTES MINEROS”**

TESIS

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTADO POR:
DIAZ INOCENTE DAYSI KELLY
CONDORI CCOILLO ISMAEL RENE

LIMA – PERÚ

INDICE

| | Pág. |
|---|-------------|
| CAPITULO 1 | |
| GENERALIDADES | |
| 1.1 Resumen | 7 |
| 1.2 Introducción | 8 |
| 1.3 Justificación y metodología – Identificación del problema | 11 |
| | |
| CAPITULO 2 | |
| CONTEXTO TEORICO | |
| 2.1 Aspectos generales sobre la química del cianuro | |
| 2.1.1 Conceptos | |
| 2.1.1.1 Teoría de la lixiviación | 14 |
| 2.1.1.2 Lixiviación del oro y la plata | 16 |
| 2.1.1.3 Química del cianuro en medio acuoso | 17 |
| 2.1.1.4 Disolución del oro en soluciones cianuradas | 18 |
| 2.1.1.5 Compuestos de cianuro | 21 |
| 2.1.2 Mecanismos de reacción en la detoxificación | |
| 2.1.2.1 Mecanismo de la oxidación del cianuro | 25 |
| 2.1.2.2 Degradación de cianato | 31 |
| 2.1.2.3 Precipitación de metales pesados | 33 |
| 2.1.3 Toxicidad del cianuro y de los compuestos afines | 37 |
| | |
| 2.2 Tratamientos de efluentes mineros | |
| 2.2.1 Procesos de detoxificación de soluciones cianuradas | 40 |
| a. Técnicas asociados a la degradación por oxidación | 43 |
| b. Proceso INCO – SO ₂ | 51 |
| c. Destrucción de cianuros con bisulfito de sodio | 53 |

CAPITULO 3**PRUEBAS DE DETOXIFICACION**

| | |
|--|-----|
| 3.1 Pruebas experimentales a nivel laboratorio | |
| 3.1.1 Pruebas en laboratorio en batch | |
| a. Objetivo | 55 |
| b. Metodología | 55 |
| c. Resultados | 59 |
| d. Interpretación de resultados | 62 |
| 3.1.2 Pruebas en laboratorio en línea | |
| a. Objetivo | 63 |
| b. Metodología | 63 |
| c. Resultados | 69 |
| d. Interpretación de resultados | 69 |
| 3.2 Pruebas experimentales a nivel industrial | |
| 3.2.1 Introducción | 71 |
| 3.2.2 Detoxificación con peróxido de hidrógeno | 78 |
| 3.2.2.1 Circuito del Proceso de Detoxificación | 82 |
| 3.2.2.2 Procedimiento de Operación | 85 |
| a. Acciones Preliminares. | 85 |
| b. Inspección Pre-Operacional. | 85 |
| c. Procedimiento de Operación | 87 |
| d. Resultados | 90 |
| 3.2.3 Detoxificación con bisulfito de sodio | 90 |
| 3.2.3.1 Circuito del Proceso de Detoxificación | 95 |
| 3.2.3.2 Procedimiento de operación | 96 |
| a. Acciones Preliminares. | 96 |
| b. Inspección Pre-Operacional. | 96 |
| c. Procedimiento de Operación | 97 |
| d. Resultados | 102 |
| 3.3 Interpretación de los Resultados | 104 |

| | Pág. |
|--|------|
| CAPITULO 4 | |
| ANÁLISIS ECONOMICO | |
| 4.1 Costo – Beneficio | 109 |
| 4.1.1 Costo de destrucción con peróxido de hidrógeno | 109 |
| 4.1.2 Costo del proyecto | 110 |
| 4.1.3 Costo de destrucción con bisulfito de sodio | 113 |
| | |
| CAPITULO 5 | |
| CONCLUSIONES | 115 |
| | |
| CAPITULO 6 | |
| BIBLIOGRAFÍA | 117 |
| | |
| ANEXO | 118 |
| | |
| GLOSARIO | 140 |

CAPITULO I GENERALIDADES

1.1 RESUMEN

El presente trabajo se llevó a cabo en una mina a tajo abierto dedicada a la explotación del oro, para lo cual se emplea cianuro de sodio como agente lixivante.

El proceso de lixiviación se realiza en ciclo cerrado, es decir, la solución que percola de las celdas de lixiviación una vez que es procesada para la extracción del oro es reciclada para efectuar el riego de las celdas, evitándose así la generación de efluentes. Sin embargo, este ciclo se ve alterado al ocurrir un desbalance de agua provocado principalmente por las lluvias; surgiendo la necesidad de descargar la solución al río previamente tratada para eliminar las especies cianuradas, tales como el cianuro libre (CN^-) y los complejos cianurados metálicos del cobre y zinc, los cuales conforman el cianuro disociable en ácido débil (CN_{WAD}). Estos son tóxicos para los animales, plantas y también para el hombre. El tratamiento otorgado a dichos efluentes es conocido como detoxificación de soluciones cianuradas y en la mina trabajada ha sido realizada con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) existiendo una limitación de la capacidad de planta por la cinética lenta que presenta y el costo en que se incurre por volumen de solución tratada que es ligeramente elevado.

Se conoce que existen otros reactivos para efectuar la detoxificación, los cuales al igual que el peróxido oxidan a la molécula del cianuro a cianato (OCN^-), para luego precipitar como complejos insolubles fácilmente separables por un proceso de sedimentación mediante floculante. Las concentraciones finales de cianuro libre y de CN_{WAD} en solución que se obtienen dependen del reactivo usado para la oxidación, reactivos adicionales que se agreguen (catalizadores) y las condiciones

de operatividad; todos estos factores hacen variar de manera diferenciada las características del proceso como la velocidad de reacción, las concentraciones finales de los productos de reacción y el rendimiento de la reacción.

Evaluándose estos aspectos así como el económico principalmente es que se propone como alternativa el método INCO (International Nickel Company's), que se utiliza al dióxido de azufre (SO_2) en presencia de aire como oxidante requiriéndose un medio básico para reducir significativamente el cianuro libre y CN_{WAD} , el cual es complementado con una etapa de separación de los precipitados.

El uso de este método garantiza la destrucción del cianuro libre y el CN_{WAD} a valores por debajo de los límites máximos permisibles de acuerdo a la legislación peruana, sustentado con los resultados obtenidos tanto a nivel laboratorio como escala industrial.

Además de lo anterior, este método provee una velocidad de reacción mayor, disminuyendo el tiempo de reacción, de esta manera se puede aumentar el flujo de solución a tratar, disminuyendo los índices operativos (costos de detoxificación por volumen de solución tratada) en comparación con el método de detoxificación actual.

1.2 INTRODUCCION

De acuerdo al diagrama general del proceso mostrado en la figura 1.3.1, la solución cianurada que recircula continuamente al pad de lixiviación varía generalmente de 2 000 a 2 300 m^3/h pudiendo ser este flujo menor según la cantidad de oro requerida. La concentración de cianuro de esta solución se ve incrementada en la planta de Merrill Crowe con el fin de asegurar la precipitación del oro, llegando a elevar la concentración desde 60 a 150 ppm de cianuro libre, este último valor ha sido fijado con el objetivo de conseguir una mayor extracción

de plata porque sólo es necesario elevarlo a 90 ppm de cianuro libre para una adecuada precipitación del oro.

El balance existente se ve alterado por la temporada de lluvia cuya influencia se ha visto incrementada debido a la mayor área expuesta a la misma, ya que inicialmente solo se había contemplado una determinada área pero por el incremento del precio del oro se comenzaron a explotar reservas que no estaban consideradas desde el inicio de la explotación de la mina, tal es así que a mayor área (a pesar que existan zonas donde se ha colocado membranas impermeables de polietileno para captar agua de las lluvias y evitar el contacto con el agua de proceso), mayor es la influencia de la lluvia y por lo tanto se produce un desbalance hídrico en el proceso, donde el exceso de agua es contenido en pozas siendo la principal la poza Caisson la cual al llegar al 80% de su capacidad entra en estado de emergencia ya que en caso de derrame contaminaría no solamente las aguas libre de cianuro dentro de la mina sino también contaminaría el río Santa afectando así a las comunidades en general, a la fauna y flora que se alberga en el río como a sus alrededores.

Pero, el nivel de esta poza no solo se encuentra influenciada por el agua de las lluvias sino también depende de la manipulación de los flujos por el Operador del Pad de Lixiviación ya que según se direccionen los flujos cierta parte es captada en la Poza Caisson, siendo principalmente el flujo direccionado a esta zona el de menor ley de oro, es decir, una vez concluido el riego de una celda que aproximadamente dura 90 días se apila sobre esta zona y entra a riego, pero si no se realiza esto la percolación de esta zona es enviada a la Poza Caisson y las soluciones con alta ley es enviada a la Poza 4060 conocida como Gravedad.

El flujo que se extrae de ambas pozas es maniobrada por el Operador de la Sala de Control quien según las leyes reportadas en cada zona realiza la alimentación a planta, considerando además la estabilidad de la planta que estos produzcan ya que si sólo se trabaja con Gravedad es difícil controlar la Torre de Desoxigenación

que se vuelve muy inestable por la cantidad de aire que ingresa a la línea de solución Rica (Solución que ingresa a Planta de precipitación Merrill Crowe desde las Pozas).

De lo anterior se establece que el desbalance hídrico es debido a la lluvia ya que en operación normal el nivel de la Poza Caisson es mantenido casi constante por la manipulación de flujos tanto por el Operador del Pad de Lixiviación como por el Operador de la Sala de Control los cuales realizan la operación en forma coordinada.

Para compensar este exceso de solución ingresado al sistema cuya concentración es de 150 ppm de cianuro libre (por lo regulado en planta) es necesario retornarlo a las aguas del río Santa previo tratamiento, existiendo como contingencia una poza de contención conocida como Poza de Colección, la cual se encuentra para cualquier eventualidad que pudiese ocurrir en el tratamiento de la solución cianurada, aprovechándose el agua tratada para el riego de carreteras, mas la descarga al río se efectúa en caso de que esta poza se encuentre cerca del 80% de su capacidad y siguiendo los planes ya coordinados con el Ministerio de Energía y Minas (MEM) cumpliendo los parámetros de las aguas descargadas con la legislación peruana vigente, por tratarse de un efluente minero metalúrgico debe cumplir con la Resolución Ministerial N° 011-96-EM/VMM y aguas abajo una vez alcanzado las aguas del Río Santa por ser agua para riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales en La Ley de Aguas es identificado como Clase III pero esto se ve influenciado ya que existe una dilución de la solución descargada con el agua que se encuentra en curso del Río, (Véase Anexos 1 y 2) por lo que señala que la concentración que debe cumplir es de 0,2 ppm de CN_{WAD} y a su vez debe cumplir con otros parámetros como pH y concentración de metales .

1.3 JUSTIFICACION Y METODOLOGIA

Por el desbalance hídrico generado por las lluvias se ve la necesidad de tratar el exceso de las soluciones cianuradas y así poder reducir el nivel de la Poza Caisson la cual podría generar la contaminación de las aguas libres de cianuro tanto dentro y fuera de la unidad minera, por lo que la Detoxificación de Soluciones Cianuradas se realiza una vez al año con la solución barren que se enviará al pad en un periodo de uno o tres meses aproximadamente, dependiendo de las lluvias; realizándose esta destrucción en forma continua, es decir, las 24 h del día.

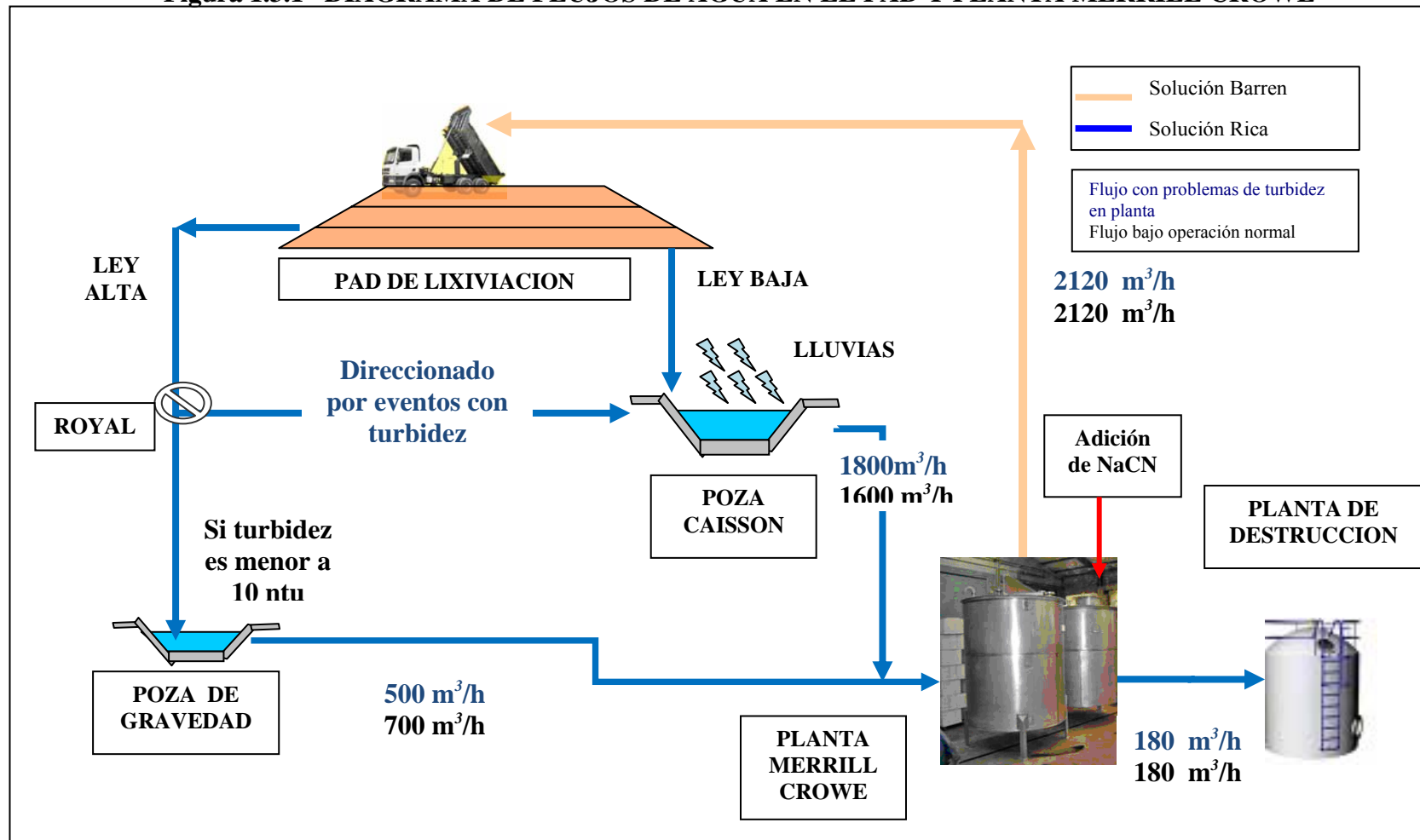
La planta de Detoxificación empezó a trabajar desde 1 998 y ha sido modificada a través de los años con el objetivo de reducir índices operativos (los costos de destrucción por volumen de solución tratada) y a su vez aumentar el flujo de solución tratada, ya que en el arranque de planta sólo se contempló detoxificar un flujo de 60 m³/h, contando en ese tiempo con 2 tanques para la destrucción mediante clorinación alcalina, llegando a un costo aproximadamente de \$6/m³ de solución tratada.

A partir del año 2 001 se cambió el método de destrucción por la oxidación con peróxido de hidrógeno y con sulfato de cobre como catalizador (regulando el pH con lechada de cal, manteniéndolo en valores por encima de pH 11), llegándose a tratar hasta 100 m³/h con un costo de aproximadamente \$ 3,4/m³.

Actualmente la planta consta de 6 tanques donde 2 de ellos actúan como reactores y los demás sirven para aumentar el tiempo de residencia y conseguir valores por debajo de 0,2 ppm de CN_{WAD}; el peróxido de hidrógeno como oxidante en este sistema permite trabajar con una capacidad máxima de 190 m³/h y con un costo de \$1,71/m³ optimizando todos los parámetros y bajo operación continua (ver Diagrama de Flujo).

Pero, debido a que es necesario tratar un mayor flujo de solución es necesario el cambio de proceso por uno con mayor rapidez y sobretodo que involucre un menor costo por tratamiento de solución, para lo cual se evaluó el Método INCO como alternativa realizándose pruebas en laboratorio para establecer los parámetros de operación, considerándose: la dosificación de reactivo (la cual a su vez está relacionada a la concentración de CN_{WAD}), pH, tiempo de residencia y concentración de oxígeno presente en la solución; variándose estos en determinados rangos y mediante el programa Statgraphics se realizó la matriz correspondiente para el diseño experimental obteniéndose los valores para la ejecución de las diversas pruebas, con las cuales una vez realizadas se fijaron los valores óptimos y llevados a Nivel Industrial corroborando la factibilidad de este método no solo por la reducción de los costos sino por el incremento de la capacidad de tratamiento, llegándose a los valores permitidos por el MEM, cuyos resultados son comprobados mediante el monitoreo de la solución tratada, el cual se realizó en los diferentes turnos (cada turno o guardia consta de 12 h) extrayéndose un compuesto al final, el cual refleja el monitoreo durante toda la operación, vertiéndose esta solución a la Poza del Colección, la que es monitoreada de manera inter-diaria por el Operador de Aguas para el control del CN_{WAD} .

Figura 1.3.1 DIAGRAMA DE FLUJOS DE AGUA EN EL PAD Y PLANTA MERRILL CROWE



CAPITULO II

CONTEXTO TEORICO

2.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE LA QUIMICA DEL CIANURO

2.1.1 CONCEPTOS

2.1.1.1 TEORIA DE LA LIXIVIACION

Es la disolución selectiva de los metales, presentes en las especies mineralógicas de cualquier naturaleza, desde los sólidos que los contienen, mediante una solución disolvente acuosa.

METODOS DE LIXIVIACION

Los principales métodos de lixiviación usados en la actualidad se pueden clasificar de la forma que sigue:

Lixiviación In-Situ: Consiste en la aplicación de soluciones directamente sobre el mineral que está ubicado en el lugar del yacimiento, sin someterlo a labores de extracción minera alguna.

Lixiviación en Botaderos: Consiste en el tratamiento de minerales de muy bajas leyes, normalmente debajo de la ley de corte económica para la planta principal- conocidos como “estéril mineralizado”. En los yacimientos más antiguos, este material muchas veces se acumuló sin prestar atención a su tratamiento posterior, normalmente en cañones o quebradas cercanas a las minas. Alcanzando alturas de 100 metros o más y el sustrato basal no siempre es el adecuado para recoger soluciones, sin embargo estas continúan aplicándose en la parte superior y colectándose en una laguna de intersección en la roca impermeable mas próxima.

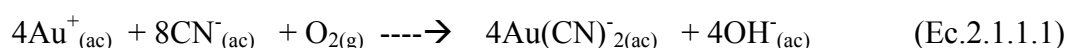
fondo falso de madera y una tela filtrante, que se llena hasta arriba de mineral y que se inundan con las soluciones de lixiviación.

Lixiviación por Agitación: Para ello se requiere que el mineral este finamente molido, por esto se aplica solamente a minerales frescos de leyes altas, que por su mayor valor contenido justifican una molienda húmeda, a cambio de una mayor recuperación y de un menor tiempo de proceso. Así se aumentan el área expuesta a la lixiviación y la agitación permite disminuir el espesor de la capa limitante de difusión, al mismo tiempo que se maximiza el área de la interfase gas-líquido.

2.1.1.2 LIXIVIACION DEL ORO Y LA PLATA

Los cianuros de potasio, sodio y calcio, en medio alcalino, disuelven el oro formando complejos de cianuro. Sin embargo, industrialmente se prefiere usar el cianuro de sodio (NaCN) por su mayor contenido de CN⁻ activo por unidad de peso: 53%, versus 40% en el caso del KCN, lo que influye en los precios de comercialización y transporte. El cianuro de calcio, Ca(CN)₂, no es tan utilizado, a pesar de presentar un buen porcentaje de ion CN⁻ activo: 56,5% dado que suele comercializarse con un mayor contenido de impurezas que en los otros dos casos.

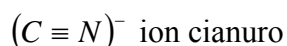
La reacción de disolución que tiene lugar durante la lixiviación de estos elementos con soluciones de NaCN, son de tipo electroquímico. La reacción global del oro es:



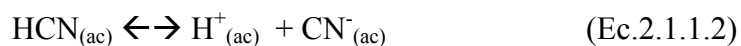
El O_2 que actúa como oxidante está presente en la lixiviación sin costo, pero cinéticamente no es muy favorable dada su baja solubilidad y consumos laterales, controlando la velocidad de disolución. La recuperación de oro disuelto con cianuro normalmente se puede realizar a través de la precipitación con zinc, previa desoxigenación de las soluciones, proceso conocido como Merrill Crowe.

2.1.1.3 QUIMICA DEL CIANURO EN MEDIO ACUOSO

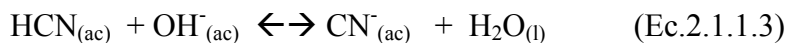
El término cianuro sirve para nombrar a una familia de compuestos químicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace covalente triple.



El ácido cianhídrico, HCN, es un ácido débil en soluciones acuosas y su constante de acidez es de $6,2 \times 10^{-10}$ a $25^\circ C$:

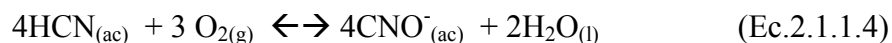


Por ello, las soluciones acuosas alcalinas de metales cianurados contienen una elevada concentración de iones hidroxilos y, en la formación de complejos, estos compiten exitosamente por el metal:



En la Figura 2.1.1.2 se muestra el equilibrio de disociación del HCN en función del pH. A un pH cercano a 9,3, la mitad del cianuro total se encuentra como HCN, mientras el resto se presenta como cianuro libre (CN^-). A pH 10,2, más del 90% del cianuro total se encuentra como CN^- y, a pH 8,4, sobre el 90% está como HCN.

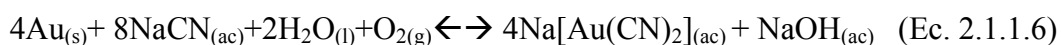
A su vez, tanto el ácido cianhídrico como el ion cianuro libre, en presencia de oxígeno y bajo condiciones adecuadamente oxidantes, se oxidan a cianato (CNO^-) de acuerdo a las ecuaciones que siguen:



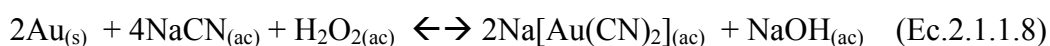
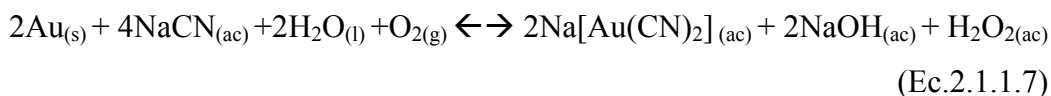
Estas reacciones son indeseables durante el proceso de lixiviación, ya que reducen el cianuro libre disponible y las especies de cianato no disuelven el oro. Según la Figura 2.1.2.1, estas reacciones de oxidación deberían ser termodinámicamente espontáneas. Sin embargo, en la práctica eso no ocurre, y se requieren oxidantes muy poderosos, tales como el Ozono (O_3), el Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), el ácido Hipocloroso (HClO) u otro reactivo oxidante para lograr que la reacción para la destrucción del cianuro se produzca a una velocidad significativa.

2.1.1.4 DISOLUCION DEL ORO EN SOLUCIONES CIANURADAS

La reacción de disolución de oro por el cianuro sugerida por L. Elsner (1 846) es la siguiente:

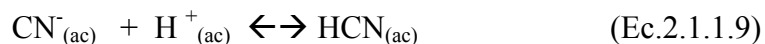


La disolución de oro por el cianuro según G. Bodlander (1 896) sugirió que ocurre en un proceso de dos pasos en el que se forma peróxido de hidrógeno como compuesto intermedio:



En este caso se asume que, como producto intermedio, se forma H_2O_2 . No obstante, la ecuación sumada es de nuevo la misma que propuso Elsner cincuenta años antes.

Pueden utilizarse disoluciones de cianuro relativamente diluidas debido al fuerte complejo formado entre el cianuro y el oro, diciano aurato (I) de Sodio ($Na[Au(CN)_2]$). Además según los estudios realizados por F. Habashi (1966-67) concluyó que la concentración de CN^- es beneficiosa en baja dosis, ya que a concentraciones más altas de cianuro se promueve la producción del ácido cianhídrico, que no disuelve el oro ni la plata, de acuerdo a la siguiente reacción:



Cuya constante de equilibrio es: $K = 10^{9,24}$, o sea:

$$\text{Log}([HCN]/[CN^-]) = 9,24 - \text{pH}$$

Es decir, a $\text{pH} = 9,24$ se empiezan a producir pérdidas de cianuro libre por formación de HCN gaseoso.

La reacción con la plata es análoga; sin embargo, el cianuro complejo de plata es más débil que el cianuro de oro y para disolverla debe emplearse disoluciones de cianuros más concentrados o tiempos de contacto más largos. La necesidad de condiciones más agresivas cuando hay presencia de plata, puede favorecer el ataque sobre otros minerales metálicos presentes en la mena, lo que lleva a aumentar el consumo de cianuro, a disminuir la selectividad y a aumentar las concentraciones de metales en disolución.

A pesar de la relativa especificidad de la reacción oro-cianuro, hay otros metales y componentes inorgánicos que reaccionan a la vez con el cianuro y en cierta medida con el hidróxido que debe estar presente para mantener el cianuro en forma iónica. Las reacciones con minerales ferríferos, es decir pirita o pirrotina,

son de gran importancia en muchos casos, ya que estos minerales figuran entre los más consumidores de cianuro de una mena de oro.

La formación del ion ferrocianuro, $[Fe(CN)_6]^{-4}$ (en el cual el Fe se encuentra con estado de oxidación +2), es frecuentemente motivo de perturbación desde los puntos de vista operacional y ambiental. Pero, las condiciones para su formación son más limitadas. Se forma con relativa rapidez en condiciones de baja alcalinidad y escasa aireación, sobre todo si la pre-oxidación de la mena ha dado lugar a la presencia del ion ferroso. Esto se debe en parte a una caída del pH causada por la precipitación incompleta del hidróxido ferroso.

Debe señalarse que las condiciones para la formación de tiocianato y ferrocianuro a partir de minerales sulfurados de hierro son en cierta medida mutuamente restrictivas, puesto que las condiciones escogidas para minimizar a uno de ellos pueden promover la formación del otro. Esto tiene especial importancia desde el punto de vista de la depuración del agua residual, dado que el tiocianato crea una demanda de oxidante, es potencialmente tóxico por si mismo y se descompone formando amoníaco, que a su vez es causa de nuevas complicaciones.

Los sulfuros de hierro no son los únicos minerales capaces de generar tiocianato en las disoluciones de cianuro, todos los minerales sulfurados, excepto el sulfuro de plomo tienen esta posibilidad. El primer requisito para ello es la formación de compuestos que contengan átomos de azufre inestables en disolución. Entre ellos figuran las micelas de azufre elemental y los polisulfuros, tiosulfatos y politionatos alcalinos y alcalinotérreos. El cianuro no reacciona directamente con el ion sulfuro, pero los componentes antes citados pueden todos proporcionar iones sulfuros procedentes del ataque alcalino sobre los minerales que contienen sulfuros metálicos. Un método para minimizar las formación de tiocianato es el de favorecer la oxidación completa de los sulfuros a sulfatos, lo que puede realizarse en cierta medida por la adición de una sal de plomo juntamente con una vigorosa aireación.

2.1.1.5 COMPUESTOS DE CIANURO

Los diferentes compuestos de cianuro se pueden clasificar en:

- **Cianuro total**

Se denomina así a todo los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El cianuro total incluye el cianuro libre, los cianuros simples y todos los cianuros complejos, que incluyen los cianuros fácilmente dissociables en ácido débil (cianuros WAD, en sus siglas en inglés).

- **Cianuro Libre**

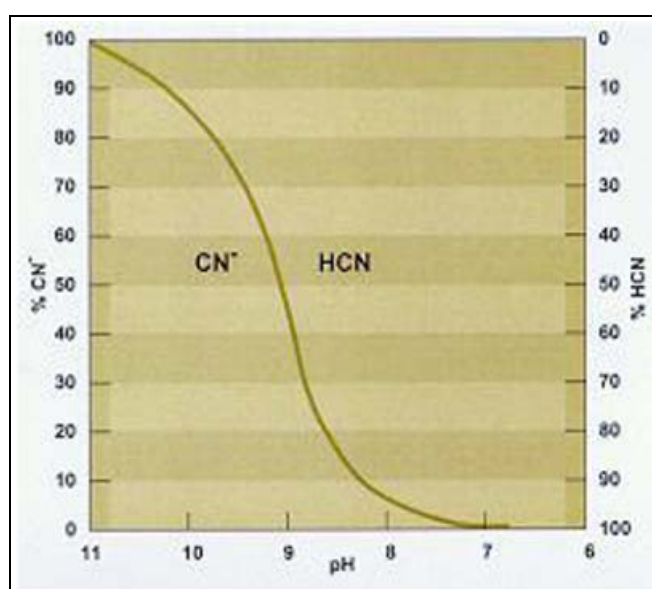
Es el término utilizado para describir tanto al ion cianuro (CN^-) que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución. Por ejemplo, las briquetas de cianuro de sodio se disuelven en el agua para formar el ion sodio y el anión cianuro; este último se combina luego con el ion hidrógeno para formar el HCN donde la concentración del ion hidrógeno en el agua del proceso dependerá del pH existente en la solución, (véase la figura 2.1.1.2). Las soluciones ácidas favorecen la presencia de HCN y a valores de pH menores a 7 casi todo el cianuro libre esta presente como HCN . A un pH de 9,24, las concentraciones de HCN y CN^- son iguales.

El cianuro de hidrógeno puede oxidarse a cianógeno o ácido ciánico (cianato). El cianógeno es un gas soluble en agua con una presión de vapor de 5 atm a 20°C. Debido a que este es altamente reactivo en solución, no permanece sin cambiar por largo tiempo en el ambiente. Algunos resultados de laboratorio indican que bajo condiciones aeróbicas, el ion cianato es relativamente estable en agua en un rango de pH de 6,8 a 7,2 y de 4,2 a 5,5 por 10 días de experimento a temperatura ambiente.

El cianuro libre ocurre raramente en la naturaleza debido a la alta reactividad de la molécula. A bajas concentraciones en el ambiente, el cianuro podría:

1) reaccionar con varias formas de azufre de piritas u otros constituyentes de minerales, (2) acomplejarse con trazas de iones metálicos, (3) liberarse a la atmósfera y dispersarse, (4) metabolizarse por microorganismos, (5) oxidarse a cianato y degradarse químicamente a amonio y dióxido de carbono, (6) reaccionar con materia orgánica y/o (7) hidrolizarse a amonio y formiato.

Figura 2.1.1.2 Equilibrio de pH entre CN⁻/HCN



Fuente: Esteban Miguel y Domic Mihovilovic, Hidrometalurgia. Pág. 198

▪ **Compuestos simples de cianuro**

Los cianuros simples se definen como las sales de ácido cianhídrico (KCN y NaCN, etc.), los cuales se disuelven completamente en soluciones produciendo cationes alcalinotérreos libres y aniones cianuros. Existe un amplio rango de solubilidades para los cianuros simples. Los compuestos solubles, particularmente los cianuros de álcali, se ionizan para liberar los iones cianuro de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde: "x" representa la valencia de A

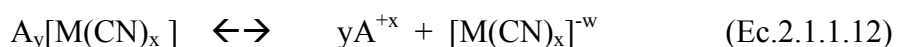
La solubilidad de estos compuestos se ve influenciada por el pH y la temperatura. La reacción de hidrólisis del ion cianuro con el agua produce ácido cianhídrico según:



El comportamiento siguiente es el de la hidrólisis del HCN.

▪ **Compuestos complejos de cianuro**

Los cianuros metálicos complejos se representan generalmente por la fórmula $A_yM(\text{CN})_x$, donde “A” es el álcali, “y” es el número de álcalis, “M” es el metal pesado (hierro ferroso o férrico, cadmio, cobre, níquel, plata, zinc u otros) y “x” es igual a la valencia de A tomada y veces más la valencia del metal pesado. Los cianuros complejos solubles liberan el radical o ion complejo $M(\text{CN})_x$, según:



En esta ecuación, “w” es el estado de oxidación de A en la molécula original. El ion complejo puede seguir disociándose liberando el ion cianuro. En general el ion complejo es más estable que el compuesto original por lo que la subsiguiente disociación es relativamente menor. Dentro de los compuestos complejos de cianuro están incluidos los complejos de cianuro disociable en ácido débil (CN_{WAD}) y los complejos fuertes.

Cianuro disociable en ácido débil (CN_{WAD})

Es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, normalmente a pH 4,5.

Cianuro complejos fuertes

Cianuros de hierro, ferrocianuros, en los cuales el hierro tiene un estado de oxidación de +2 y el ferricianuro, donde el hierro se ha oxidado a +3. El ferrocianuro es la forma usual en solución a potenciales redox, pero rápidamente

se puede oxidar a ferricianuro. Los cianuros de hierro desde el punto de vista ambiental requieren especial atención debido a su gran estabilidad en ausencia de luz y su tendencia a disociarse en su presencia. Aunque esos complejos resisten la degradación natural hasta la disipación total del cianuro libre y los complejos de cianuro metálicos son más rápidamente degradables. Los ferricianuros son capaces de desprender niveles tóxicos de ácido cianhídricos cuando se exponen a intensa radiación ultravioleta.

La tabla 2.1.1.1 muestra las solubilidades relativas de complejos cianurados en agua, estos se muestran en orden de incremento de estabilidad desde la parte superior a inferior de la tabla.

Tabla 2.1.1.1: Solubilidades relativas de complejos cianurados en agua

| COMPUESTO | EJEMPLOS PRESENTE EN SOLUCIONES DE PROCESAMIENTO DE ORO Y PLATA |
|------------------------------------|---|
| 1. Cianuro libre | CN^- , HCN |
| 2. Compuestos simples | |
| a) Fácilmente solubles | NaCN, KCN, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ |
| b) Relativamente Insolubles | $\text{Zn}(\text{CN})_2$, CuCN, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN |
| 3. Complejos débiles | $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ |
| 4. Complejos moderadamente fuertes | $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, |
| 5. Complejos fuertes | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, |

▪ **Otros compuestos derivados del cianuro:**

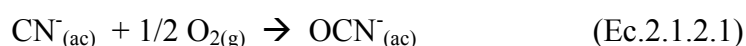
Tiocianato: La presencia del ion tiocianato, SCN^- , en efluentes resulta de la reacción del cianuro con iones sulfuros desprendidos de los sulfuros metálicos durante la lixiviación.

Cianato: La oxidación del cianuro se puede realizar con oxidantes tales como el cloro, ozono, oxígeno y peróxido de hidrógeno para convertirlo a cianato.

2.1.2 MECANISMOS DE REACCIÓN EN LA DETOXIFICACION

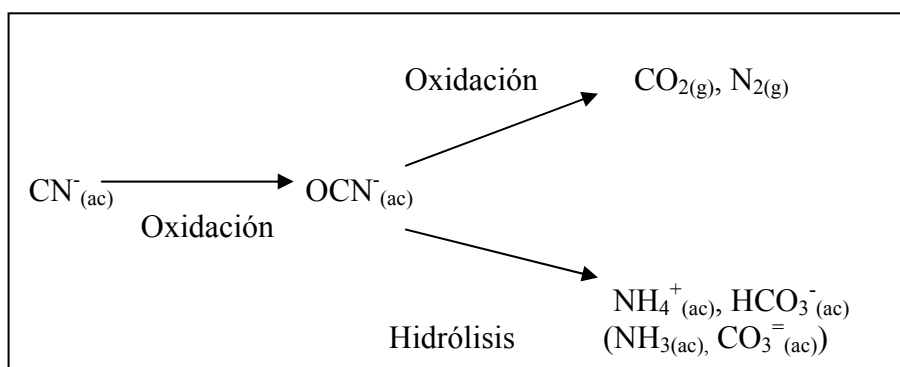
2.1.2.1 MECANISMO DE LA OXIDACION DEL CIANURO

El mecanismo de detoxificación de cianuro como es aplicado en plantas de cianuración puede ser comparado a la oxidación natural de cianuro en suelos para producir cianato:



Sin embargo, esta oxidación es sólo uno de una serie de reacciones, el cual finalmente puede convertir el cianuro a dióxido de carbono y nitrógeno, según lo mostrado en el esquema 2.1.2.1.

Figura 2.1.2.1: Reacción en cadena que describe la detoxificación del cianuro iniciándose por su oxidación a cianato.

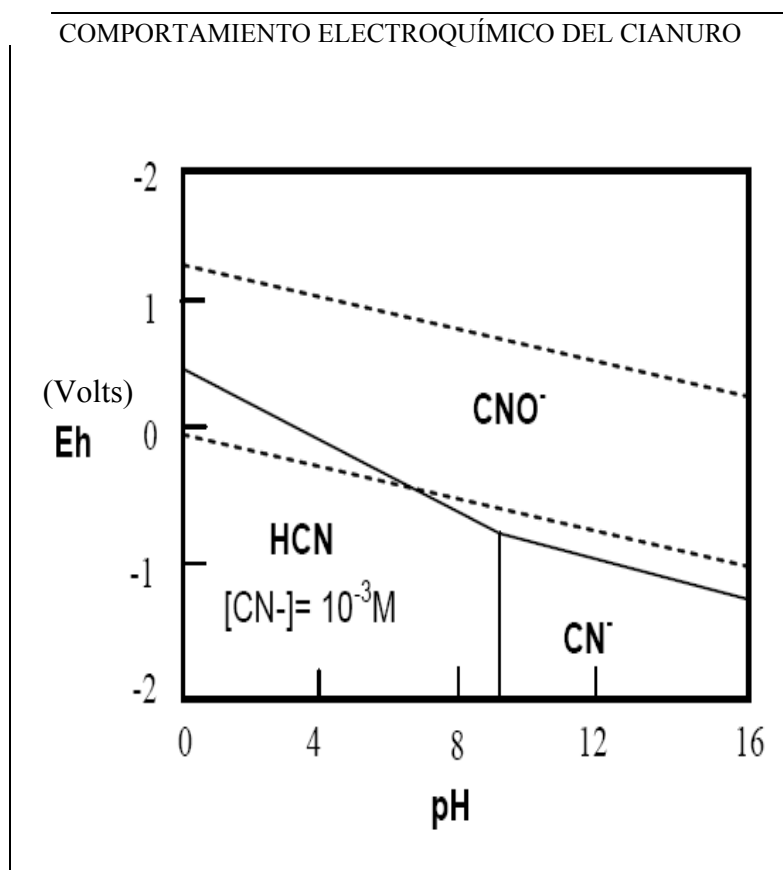


Como resultado de la complejidad de la reacción en cadena, se explicarán principalmente el mecanismo de la oxidación de cianuro a cianato. La posterior oxidación para la producir nitrógeno y dióxido de carbono únicamente se puede lograr con ciertos oxidantes o en un tratamiento biológico.

La oxidación de cianuro y por lo tanto, la formación de cianato es la reacción termodinámicamente favorecida como lo muestra el correspondiente diagrama Potencial versus pH mostrado en la figura 2.1.2.2. El cual ilustra que el cianato es

la especie predominante dentro del dominio de estabilidad del agua. Sin embargo, contrariamente a las expectativas termodinámicas, la reacción avanza muy lentamente en la dirección de la formación de cianato como resultado de un impedimento cinético.

Figura 2.1.2.2: Diagrama de potencial – pH del sistema $\text{CN}^- - \text{OCN}^- - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C , considerando una concentración total de cianuro de 10^{-3} molar.



Fuente: Esteban Miguel y Domic Mihovilovic, Hidrometalurgia. Pág. 199

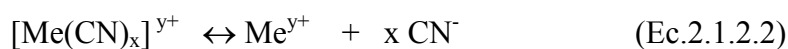
En consecuencia, la oxidación de cianuro en presencia de oxígeno sólo puede ocurrir, si el impedimento cinético (velocidad de reacción lenta) puede ser vencido. La naturaleza ha resuelto este problema suministrando un catalizador en forma de sitios activos en la formación de grandes superficies minerales como arcillas y feldespatos o en sitios de la superficie activa de carbono orgánico. Sin

embargo, la oxidación procede lentamente como resultado del número limitado de esos sitios catalíticos naturales. Por lo tanto, el objetivo de los químicos involucrados en el desarrollo de la detoxificación del proceso de cianuro era encontrar oxidantes más fuertes para operar eficientemente sin un catalizador o la elaboración de catalizadores los cuales incrementen significativamente el rendimiento en comparación con el modelo natural.

Una serie de oxidantes fuertes han demostrado la oxidación de cianuro de manera eficiente sin la presencia de un catalizador en una reacción directa o vía de un producto intermedio para la formación de cianato. Los oxidantes más destacados son hipoclorito, ácido de caro y ozono, los cuales son conocidos por sus altos potenciales de oxidación.

En presencia de un catalizador, también otros oxidantes participan en la oxidación de cianuro. Oxidantes como peróxido de hidrógeno, la combinación de SO₂/aire, permanganato y cromato de sodio o potasio han demostrado efectividad en combinación con iones cobre II como catalizador. La vía exacta del catalizador de cobre no es conocido aun en detalle.

Los mencionados oxidantes también son capaces de destruir compuestos cianurados en complejos metálicos de cianuro. Sin embargo, los oxidantes sólo reaccionan con el cianuro libre, los cuales están disponibles vía la disociación de los complejos metálicos de cianuro:



Los metales cianurados presentan una alta estabilidad, ilustrado en sus constantes de estabilidad. Estas constantes tienen la razón de equilibrio entre los iones disociados y los componentes complejos:

$$K_{est} = \frac{[Me^{y+}][CN^-]^x}{[Me(CN)_x]^{y+}}$$

Como resultado de la alta estabilidad del complejo, la concentración en el equilibrio del cianuro libre es bastante baja como se muestra en la tabla 2.1.2.1.

Tabla 2.1.2.1 Constantes de estabilidad de complejos cianurados

| Complejo de Coordinación | Constante de estabilidad ($K_{est.}$) | Concentraciones en el equilibrio del ion cianuro en soluciones de complejos a concentraciones (ppm) de: | |
|--------------------------|---|---|----------------------|
| | | 10 ppm | 100 ppm |
| $[Ag(CN)_2]^-$ | 10^{20} | 5×10^{-4} | $1,1 \times 10^{-3}$ |
| $[Fe(CN)_6]^{4-}$ | $10^{35,4}$ | 0,4 | 0,55 |
| $[Ni(CN)_4]^{2-}$ | $10^{30,2}$ | 0,017 | 0,026 |
| $[Cu(CN)_4]^{3-}$ | $10^{23,1}$ | 0,43 | 0,69 |
| $[Cu(CN)_3]^{2-}$ | $10^{21,7}$ | 0,033 | 0,058 |
| $[Cu(CN)_2]^-$ | $10^{16,3}$ | 0,010 | 0,022 |
| $[Zn(CN)_4]^{2-}$ | $10^{19,6}$ | 2,16 | 3,42 |

Como la oxidación de cianuro requiere la presencia de cianuro libre, la concentración de cianuro libre disponible como resultado de la estabilidad del complejo así como la cinética de disociación para restablecer el equilibrio del complejo desempeña un papel principal en la eficiencia de la detoxificación de los metales complejos de cianuro. En presencia de un oxidante adecuado, la baja concentración de cianuro libre es rápidamente oxidada. Si la cinética de disociación los complejos de coordinación de cianuro reestablece inmediatamente la concentración de cianuro libre eliminado, la rápida oxidación de cianuro procede hasta que todo el cianuro ha sido removido desde los iones metálicos y destruidos por la oxidación.

Sin embargo, algunos complejos metálicos de cianuro presentan una disociación cinética lenta como resultado del enlace entre el catión metálico y los iones

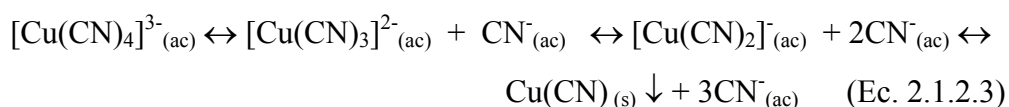
cianuro. En consecuencia, el equilibrio de la concentración de cianuro libre es solo reestablecida lentamente, liderando la baja cinética de detoxificación.

La velocidad de detoxificación del complejo ciano (CN^-) es proporcional a la velocidad de disociación del mismo para reestablecer el equilibrio. Los complejos de zinc, cadmio y cobre con ligandos ciano (CN^-), muestran rápida velocidad de disociación y pueden ser detoxificados dentro del tiempo típico de retención (menor a 1h) en un proceso de detoxificación de cianuro.

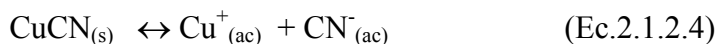
Los complejos de cianuro de hierro y níquel, presentan una baja disociación cinética, requiriendo largos tiempo de detoxificación para lograr una efectiva remoción de cianuro. Especialmente, en el caso de los ferrocianuros, la detoxificación es demasiado lenta para ser eficaz durante un tiempo razonable de retención.

Como resultado la detoxificación de cianuro por oxidación química de cianuro a cianato sólo es efectiva para cianuro disociable en ácido (CN_{WAD}) que incluyen complejos de zinc, cadmio y cobre con ligandos ciano (CN^-). Los ferrocianuros no son oxidados mientras los complejos cianuro de níquel reaccionan muy lentamente, algunas veces evitando la eliminación completa de los CN_{WAD} , grupo al cual también pertenece el complejo de cianuro de níquel.

Cuando la detoxificación no es completa, se forman los compuestos de cianuro metálicos con el menor número de iones cianuro. Este compuesto siempre es la sal de cianuro metálico como se demuestra en la siguiente reacción:



Después de la oxidación de tres iones de cianuro, se produce el cianuro de cobre, una sal metálica extremadamente insoluble con un producto de solubilidad de 10^{-19} .



$$K_L = [\text{Cu}^+][\text{CN}^-] = 10^{-19}$$

Similares valores bajos de productos de solubilidad son conocidos para el cianuro de plata (10^{-14} - 10^{-16}) y cianuro de zinc (10^{-13}).

Para la detoxificación de las sales de cianuro metálicos, el mismo enfoque es válido para los complejos de cianuros metálicos. Ya que solamente los cianuros libres son oxidados, la pequeña cantidad disuelta como iones de cianuro libre reaccionan con el oxidante. En consecuencia, la velocidad de detoxificación depende de la cinética de disolución de las sales de cianuro metálicas para reestablecer la disolución del equilibrio.

En contraste a los complejos de cianuro metálicos, los cuales usualmente ocurren en solución, las sales de cianuro metálicos son sólidos, y son mezcladas con los sólidos de las colas después de su formación. La concentración de cianuro libre en la solución va aproximándose lentamente a valores de equilibrio.

Por consiguiente, la detoxificación de sales de cianuro metálicos procede a una velocidad muy baja y pueden “sobrevivir” al proceso típico de detoxificación. Por lo tanto, es aconsejable controlar las condiciones del proceso de detoxificación para que las sales de cianuro metálicos precipiten.

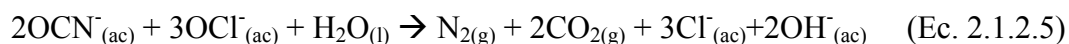
De la investigación de la química de la oxidación de cianuro se hace evidente que el oxidante siempre reacciona con el ion cianuro y no con el cianuro de hidrógeno disuelto. Por consiguiente, los valores de pH a ser considerados para la detoxificación de cianuro deben estar en un rango, tal que principalmente los iones cianuro están presentes como resultado del equilibrio de la hidrólisis del

cianuro. La detoxificación de cianuro generalmente se realiza a pH alcalino entre 9 – 10. Por otra parte, la velocidad de oxidación del cianuro muestra los valores más altos en este rango de pH, los valores exactos de pH dependen de la naturaleza del oxidante seleccionado. Como efecto secundario, el pH alcalino también impide la eliminación de cianuro por volatilización, haciendo factible la figura completa de cianuro para la oxidación química.

2.1.2.2 LA DEGRADACION DE CIANATO

Después de una detoxificación satisfactoria, el cianuro es oxidado a cianato. Sin embargo, el cianato no es el producto final de la detoxificación de cianuro. El cianato reacciona también por oxidación directa con el oxidante usado en la cianuración o por hidrólisis intermedia.

Algunos de los oxidantes usados en la detoxificación de cianuro, como los hipocloritos u ozono son aptos para oxidar el cianato a nitrógeno y dióxido de carbono.



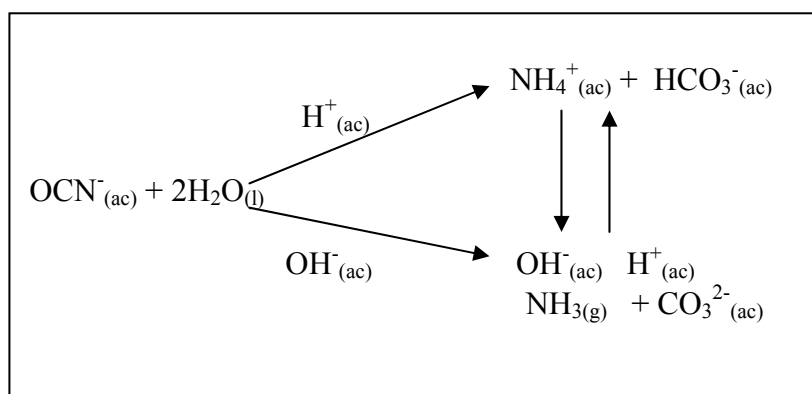
La oxidación de cianato con hipoclorito es muy lenta en la región fuertemente alcalina (pH 10 - 12), a cuyo pH la detoxificación se lleva a cabo. Sin embargo, cuando el pH disminuye a menos de 10 (pH 8,5 - 9), la reacción puede completarse en el lapso de una hora. Según la reacción, es evidente que una disminución en los valores de pH la oxidación de cianato libera iones hidroxilos, que constituyen uno de los productos de la reacción. La degradación de cianato se completa por la hidrólisis del cianato, que para llegar a ser efectivo tiene que estar a un pH menor a 9.

Cabe señalar que la dependencia del pH en la oxidación de cianato es inversa para la detoxificación con ozono. Un incremento del pH favorece la oxidación de cianato y acelera la reacción.



Independientemente de la capacidad del oxidante utilizado también reacciona con cianato, el cual es producido en cada detoxificación de cianuro y esta sujeto a una posterior hidrólisis. El pH de la solución tiene una ligera influencia en el desarrollo de la reacción. El mecanismo de las reacciones de la hidrólisis en medio ácido y alcalino se observan en la figura 2.1.2.3.

Fig. 2.1.2.3 Mecanismo de la hidrólisis del cianato en medio ácido y alcalino



A partir de la evaluación de la velocidad de reacción, Resnick ha determinado la velocidad de la hidrólisis del cianato:

$$\frac{d[\text{OCN}^-]}{dt} = k[\text{OCN}^-][\text{H}^+]^n$$

La hidrólisis es rápida, hay mayor concentración de iones H^+ y, en consecuencia, el valor del pH es bajo.

Asumiendo constante el valor del pH para la hidrólisis del cianato, la concentración del cianato en el efluente decrece como resultado de la hidrólisis del mismo, según:

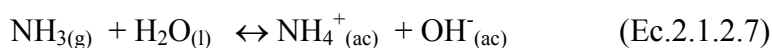
$$[\text{OCN}^-] = [\text{OCN}^-]_0 \times \exp[-kt(10^{-\text{pH}})^n]$$

Donde: $[\text{OCN}^-]_0$: Concentración inicial del ion cianato

La constante de velocidad k ha sido determinado como $1,8 \text{ min}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $n = 0,5$. En consecuencia, la concentración de cianato $[\text{OCN}^-]$ disminuye desde la concentración inicial $[\text{OCN}^-]_0$ siguiendo una disminución de la función

exponencial. Los valores indican que la hidrólisis del cianato es extremadamente lenta en el rango de pH (10 a 11) de detoxificación. Cuando se aproxima a pH neutro (7,0), la hidrólisis del cianato es acelerada lo suficiente para lograr la completa remoción del cianato dentro de algunos días. Esta velocidad de descomposición es suficiente para eliminar el cianato de la solución en una poza después de su formación a través de la oxidación del cianuro. Por lo tanto, la concentración del cianato en las pozas finales es cero, por tal razón el cianato no es encontrado en las pozas antiguas de sistemas descontinuados.

La hidrólisis del cianato produce amoníaco o ion amonio dependiendo del pH, pero puede coexistir el equilibrio amoníaco/amonio a $pK_a = 9,25$:



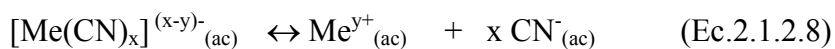
Consecuentemente el desplazamiento de amoníaco al lado no tóxico se realiza a pH neutro, alcanzando componentes no tóxicos originados de la descarga de la solución detoxificada proveniente de las minas de oro.

El ion amonio producido como resultado de la detoxificación es adicionalmente usado en plantas como fuente de nitrógeno y convertido a nitrato o nitrógeno en ciclos nitrificantes.

Este paso completa la oxidación de cianuro para alcanzar los mismos productos finales: nitrógeno y dióxido de carbono, tanto con oxidación directa o por oxidación a cianato seguido por la hidrólisis intermedia y la nitrificación del amoníaco producido.

2.1.2.3 PRECIPITACIÓN DE METALES PESADOS

La detoxificación de cianuro también incluye los enlaces de los complejos metálicos, los cuales forman el grupo de los cianuros disociables en ácido débil. Este grupo considera a los complejos de cadmio, zinc, cobre y níquel. En la detoxificación los enlaces de los iones cianurados son disociados según el siguiente sistema en equilibrio:



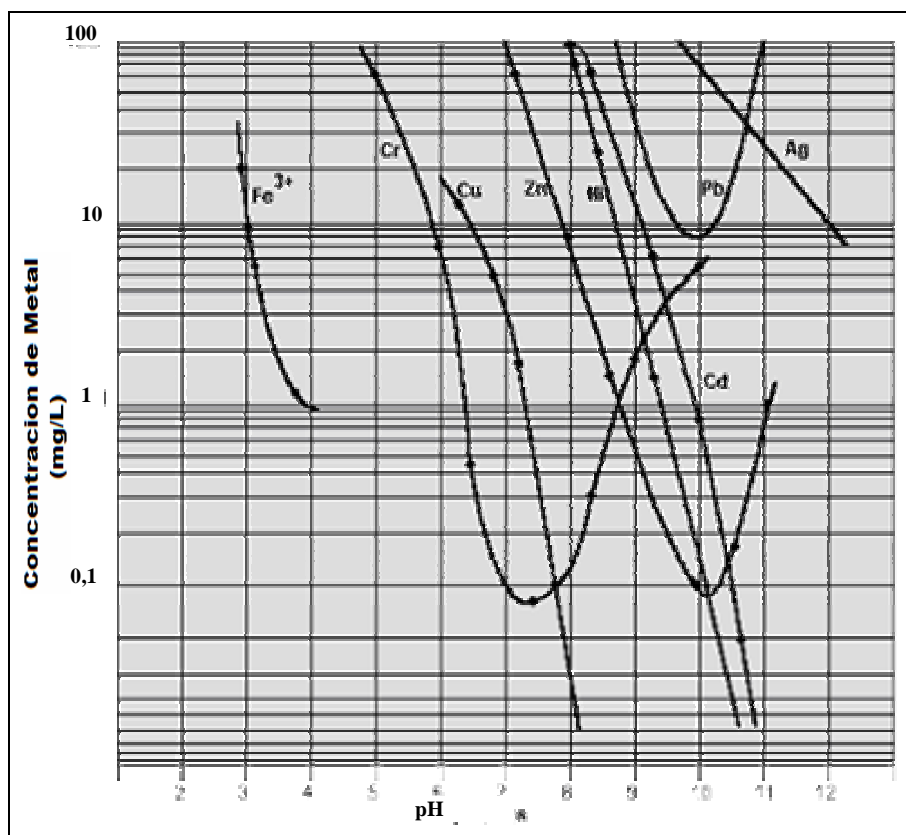
Donde: “x” número de iones cianuro

“y” estado de oxidación del metal Me

Según el proceso anterior, el cianuro es oxidado y paralelamente eliminado, mientras los cationes de los complejos son liberados.

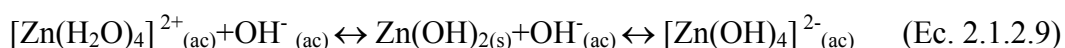
El pH es el parámetro más importante a ser considerado. La detoxificación usualmente se realiza con valores de pH superiores a 9,0, ya que en este rango prevalecen los metales en forma de hidróxidos insolubles, como se observa en la figura 2.1.2.4. Consecuentemente, los cationes metálicos son liberados de los complejos cianurados e inmediatamente precipitan formando los hidróxidos metálicos.

Fig. 2.1.2.4 Curvas de Solubilidades de hidróxidos metálicos



Fuente: www.acs.com.mx/equipos/precipitacion_de_hidroxidos_metalicos.htm

La tabla 2.1.2.2 muestra que los hidróxidos metálicos son típicamente formados entre pH neutro y alcalino, siendo más estables a medida que entran al rango alcalino. La única excepción es el hidróxido de zinc el cual tiene un comportamiento anfótero, lo cual significa que puede ser disuelto catiónicamente en el complejo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ o aniónicamente en el complejo $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ con el mismo solvente, el agua, que viene a ser su ligando acuoso.

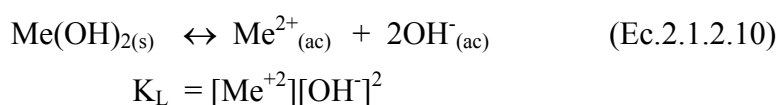


En consecuencia, los precipitados de hidróxido de zinc se redisolven a pH mayor que 12. Este comportamiento anfotérico es tomado en cuenta cuando se diseña la planta de detoxificación sobretodo cuando el mineral contiene grandes cantidades de zinc soluble o cuando se carga al circuito de Merrill Crowe para la recuperación de este metal.

Tabla 2.1.2.2 Parámetros de precipitación de los hidróxidos metálicos que surgen en el proceso de detoxificación de cianuro

| Hidróxido del metal | Rango de pH de la precipitación | Producto de disolución $K_L = [\text{Me}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ |
|--------------------------|---------------------------------|---|
| $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | 9,1 - 9,8 | 1.3×10^{-14} |
| $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | 7,6 - 8,3 | 1.8×10^{-17} |
| $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 5,8 - 7,5 | 1.6×10^{-19} |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | 7,8 - 9,3 | 3.2×10^{-17} |

El producto de disolución es una medida de la eficiencia de la precipitación:



De la tabla del producto de disolución se puede calcular la concentración de los cationes metálicos remanentes en solución. La precipitación de los hidróxidos metálicos, en muchos casos, es suficiente para cumplir con los actuales límites de descarga. Si se requiere una menor concentración de los metales en el efluente, los cationes tienen que ser precipitados a un componente que tenga un menor producto de disolución. Típicamente, la precipitación con sulfuro puede ser usada con este propósito o una alternativa de precipitación con una sustancia menos tóxica como el trimercapto-triazina (TMT).

Ambos precipitantes reducen significativamente la concentración en solución de estos metales. Sin embargo, tales químicos especialmente el TMT, generan costos adicionales, por lo que se prefiere usarlos en forma adicional al de la precipitación del hidróxido.

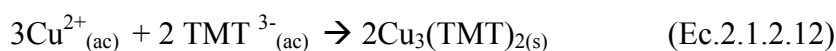
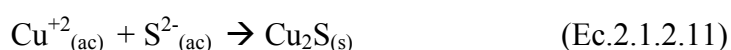
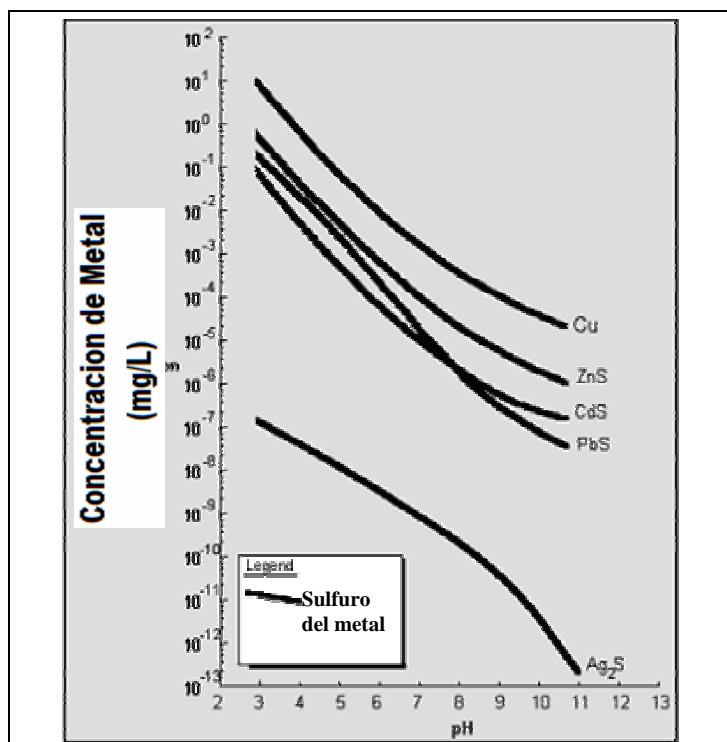


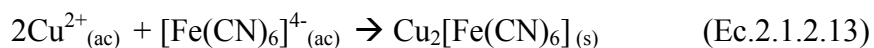
Figura 2.1.2.5 Curvas de Solubilidad de sulfuros metálicos



Fuente: www.acs.com.mx/equipos/precipitacion_de_hidroxidos_metalicos.htm

Un metal que también se encuentra en la solución cianurada es el hierro, el cual como ferrocianuro es muy estable para ser destruido en el proceso químico de oxidación del cianuro. En consecuencia, el hierro debe ser removido del efluente mediante el proceso de precipitación, que es más efectivo.

Como el complejo de ferrocianuro es extremadamente estable no puede ser precipitado como hidróxido. Sin embargo, como sal unido a otro metal es insoluble en varios rangos de pH; en este caso se trata del complejo ferrocianuro cúprico cuya constante de disolución es extremadamente baja ($K_L=10^{-17}$) y se forma cuando el cobre (II) se encuentra presente en la solución.



Con la precipitación solamente queda 0,1 ppm en el efluente solo deja de hierro (como ferrocianuro).

2.1.3 TOXICIDAD DEL CIANURO Y DE LOS COMPUESTOS AFINES

Un tóxico es un agente químico, físico o bacteriológico que actúa sobre un organismo viviente produciéndole un efecto indeseable o dañino. La medición del nivel de toxicidad depende del organismo afectado y la dosis y forma del tóxico.

La toxicidad del cianuro en residuos industriales está relacionada con su forma y concentración. Varias formas de cianuro están también presentes en los desechos sólidos. Como regla general la toxicidad esta relacionada con la facilidad del compuesto a disociarse y liberar cianuro libre, es decir, dependerá de la estabilidad del compuesto.

De acuerdo a estudios relativos al tema, las formas toxicológicas más significativas son el cianuro libre (CN^-), HCN y los compuestos disociables en ácido débil o compuestos WAD. La toxicidad de los complejos cianuro-metal es atribuida a la concentración del cianuro libre que se encuentra en equilibrio con el complejo metálico.

La toxicidad del cianuro libre y los complejos metalogénicos pueden manifestarse en forma aguda o crónica. La toxicidad aguda esta normalmente asociada con los efectos letales inmediatos observados en organismos expuestos a concentraciones elevadas de un compuesto particular. El periodo de toxicidad aguda varía desde unos minutos hasta algunos días, dependiendo del grado de exposición.

Aspectos sobre seguridad

El cianuro de sodio (NaCN) es una sustancia extremadamente tóxica, por lo tanto implica establecer un procedimiento y conductas que cubra el mayor número de situaciones riesgosas en caso de intoxicación ó envenenamiento (CN⁻) por manipulación.

Para las personas, se sabe que el cianuro es un elemento químico muy tóxico, una pequeña cantidad de cianuro es fatal. El cianuro está en contacto con el cuerpo humano en niveles no dañinos, en la vida diaria a través del humo del cigarrillo y muchos alimentos. El cuerpo humano puede desintoxicar en forma natural los bajos niveles de cianuro.

▪ **Tabla 2.1: EFECTOS PROBABLES DE EXPOSICION**

| Concentración de HCN | Observaciones |
|-----------------------------|---|
| 4,7 ppm | Límite máximo permitido para 8 hrs de trabajo |
| 300 ppm | Fatal inmediatamente |

▪ **Tabla 2.2: DETECCIÓN**

| | |
|--------------|---|
| Olor | Almendras Amargas |
| Gusto/ Sabor | Metálico difícil de describir |
| Sensación | Sequedad en la boca, lengua, y garganta |

▪ **FORMAS DE INTOXICACIÓN**

- Por inhalación de vapores de HCN o polvo de rocío de NaCN
- Ingestión de NaCN o soluciones de NaCN
- Por medio de absorción a través de la piel. El contacto de la piel con cianuro de sodio irritará o causará ampollas en la piel.

▪ **Tabla 2.3: SÍNTOMAS DE ENVENENAMIENTO CON CIANURO**

| | |
|---------------------------|------------------------|
| Enrojecimiento de ojos | Irritación de garganta |
| Palpitaciones | Dificultad de respirar |
| Dolor de cabeza | Mareos |
| Aumento de ritmo cardiaco | Coloración de la piel |
| Nauseas | Somnolencia / letargo |
| Agitación | Confusión |
| Disminución respiración | Pulso irregular |
| Coma | Muerte |

• **Tabla 2.4: SÍNTOMAS TARDÍOS DE ENVENENAMIENTO CON CIANURO**

| |
|---|
| Inconsciencia |
| Hipertensión arterial |
| Pulso lento |
| Coloración de la piel : Pálido (bajo de nivel exposición) Azulado (alto nivel exposición) |
| Paro respiratorio |
| Pupilas dilatadas y fijas |
| Muerte |

En la mayoría de los casos, el envenenamiento con cianuro se evidencia con un notorio cambio de color de la piel de rosado a rojo. Sin embargo, si hay una

lesión física o falta de oxígeno, el color de la piel se puede tornar azulado. El enrojecimiento de los ojos y la dilatación de las pupilas también son síntomas de envenenamiento con cianuro.

La cianosis (decoloración azul de la piel) tiende a estar asociada con un grave envenenamiento con cianuro y la coloración rojiza de la piel es más común en accidentes industriales que involucran menor presencia de cianuro.

Todas las personas con riesgo potencial de envenenamiento con cianuro deberían recibir entrenamiento para asistir con primeros auxilios usando OXIGENO y NITRITO DE AMILO.

2.2 TRATAMIENTOS DE EFLUENTES MINEROS

El incremento de la actividad minera, combinado con una mayor preocupación por sus efectos ambientales, ha generado un renovado interés por el desarrollo de nuevos procesos para el tratamiento de disoluciones metalúrgicas y otras aguas de mina. Actualmente existe una gran variedad de procesos de tratamientos químicos, físicos y biológicos para la eliminación o recuperación de metales, cianuros y otros subproductos de los procesos y tratamientos metalúrgicos.

El desarrollo de un proceso viable para el tratamiento de un efluente metalúrgico exige el conocimiento pleno de los procesos metalúrgicos, de la geoquímica de los minerales, de la hidrología del lugar y de las posibles fuentes de agua residual y sus características. Cada uno de las facetas de la explotación minera influye sobre la cantidad y calidad de efluentes producida y sobre la selección de las alternativas de tratamiento.

2.2.1 PROCESOS DE DETOXIFICACIÓN DE SOLUCIONES CIANURADAS

El principal objetivo en una campaña de degradación de cianuro en efluentes metalúrgicos es disminuir la concentración de cianuro libre a niveles asimilables

para los seres vivos. Para ello se han empleado varios métodos que en general se pueden clasificar en:

- **Degradación natural**

La degradación natural en la pozas de tratamiento se lleva a cabo debido a la interacción de varios procesos como la volatilización, hidrólisis, foto degradación, disociación, oxidación química y bacteriológica, y precipitación. La degradación natural puede verse influenciada por variables como: las especies de cianuro en la solución y sus respectivas concentraciones, temperatura, pH, aeración, rayos de sol, presencia de bacterias, tamaño de poza, profundidad y turbulencia. Los mecanismos principales que controlan la degradación natural del cianuro son la volatilización del HCN y la disociación de los complejos metálicos cianurados, siendo esta última, la etapa controlante del proceso.

La degradación natural es un método simple de disminución de concentraciones de cianuro, pero su éxito depende de las especies de cianuro presente, el tiempo de retención que la poza de almacenamiento puede proveer y los niveles de cianuro residual esperados. Las mayores ventajas del proceso de degradación natural son los bajos costos de capital y operación, no se conoce de formación de productos tóxicos, y se le puede usar como un pre-tratamiento. Este proceso no es adecuado si el tiempo de retención en la poza es limitado o si existe peligro de toxicidad para la vida silvestre.

- **Degradación por recuperación del cianuro**

En muchos casos en que se tiene efluentes con contenidos de cianuro, es ventajoso regenerar cianuro, ya que, el costo de cianuro nuevo es de 3 a 5 veces el costo de cianuro reciclado, se reducen los costos de tratamiento de soluciones cianuradas y es posible recuperar los metales contenidos en las soluciones cianuradas.

El cianuro que puede recuperarse de los diferentes procesos para regenerar cianuro son el cianuro libre, complejos cianurados de Cu, Zn, Ni, Cd y Co(II). Los que no son recuperables son: tiocianatos, cianatos y los complejos de Hierro.

- **Degradación por precipitación**

La precipitación de cianuros estables se puede obtener mediante la adición deliberada de acomplejantes tales como el hierro. Esto reduce la concentración de cianuro libre y también es eficaz para controlar los elevados niveles de otros metales que están presentes como resultado del tratamiento.

- **Degradación por conversión a formas menos tóxicas**

Conversión a Tiocianato

La conversión de cianuro a tiocianato fue revisado por Dodge y Reams (1949), el cianuro se convierte en tiocianato por una mezcla de peróxido y tiosulfato a pH entre 7 y 10. El cianuro reacciona con polisulfuros en solución a 80°C para formar tiocianato. El sulfuro de cal (70% de sulfuro de calcio, 5% de tiosulfato de calcio, 5% de azufre libre), se usa como fuente de polisulfuro usado como fungicida en agricultura.

Conversión a Ferrocianuro

La adición de excesos de sulfato ferroso a las soluciones cianuradas ajustadas entre pH 7,5 y 10,5 convierte la mayor parte del cianuro en ferrocianuro. Este es uno de los métodos más antiguos de disposición de cianuro. El método trabaja mejor para soluciones de 10 a 100 ppm de HCN, y requiere grandes excesos de sulfato ferroso (16 moles por mol de cianuro para soluciones cuprocianuradas). Se puede alcanzar reducciones en las concentraciones de cianuro de 88 a 96%. Las sales de ferrocianuro formado son muy estables y precipitan rápidamente, pero a pesar de ser considerados no tóxicos, estos se fotodegradan liberando HCN.

- **Degradación por oxidación**

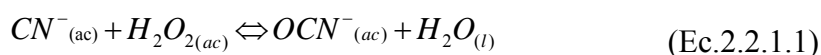
Los procesos de oxidación química para el tratamiento del cianuro incluyen el proceso con SO₂/Aire (desarrollado por dos compañías canadienses, INCO y NORANDA) y el proceso de tratamiento con Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂, iniciado por Degussa). Una alternativa de oxidación química más antigua, es el Proceso de Cloración Alcalina, se utiliza rara vez en la industria minera en la actualidad.

A. TECNICAS ASOCIADOS A LA DEGRADACION POR OXIDACION

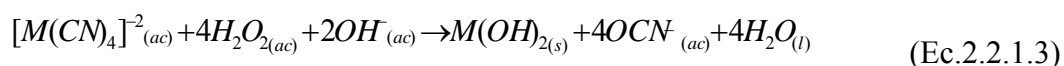
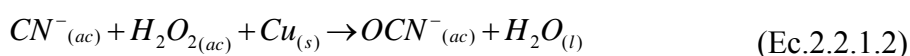
Para el manejo de efluentes reportados en la industria minero metalúrgico se aplicaron técnicas asociadas a la degradación por oxidación, por lo que se explicaran en detalle:

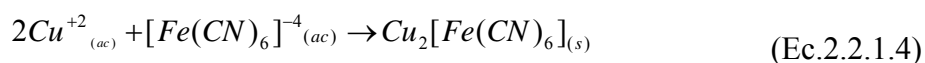
- **Oxidación con Peróxido de Hidrógeno**

Se han desarrollado dos procesos los cuales utilizan el peróxido de hidrógeno para la destrucción oxidante del cianuro libre y los complejos del cianuro. El primer proceso conocido como proceso Kastone fue originalmente propuesto por la Dupont, 1 974 y por Mathre y Devries, 1 981. Este proceso utiliza una solución de peróxido de hidrógeno al 41% con unos pocos mg/L de formaldehído y cobre. El segundo proceso desarrollado por Degusa Corporation, empleando una solución de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre a varias concentraciones, aunque es recomendable no emplear las sales de cobre, debido a la presencia de este metal dentro de los minerales tratados. La reacción fundamental del segundo proceso es:



La química del proceso puede ilustrarse en las reacciones y etapas siguientes:





El peróxido de hidrógeno en presencia de cobre oxida el cianuro libre a cianato. El cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y zinc se oxida también a cianato durante el proceso. Los metales que quedan libres durante la oxidación se precipitan en forma de hidróxidos hasta alcanzar una concentración final que depende del pH del proceso. Los compuestos de cianuro ferroso se combinan con el cobre libre en disolución para formar un complejo insoluble. El pH óptimo para la eliminación de metales después de la destrucción del cianuro esta en el rango de 9 – 9,5. Sin embargo, el proceso funciona en un amplio intervalo de valores de pH, un pH inferior a 9 es óptimo para la precipitación de cianuros de hierro, pero dado que la eliminación de metales, tiene generalmente mayor importancia que la eliminación de cianuro de hierro, es preferible un pH más elevado en el proceso. Generalmente no hace falta un ajuste del pH, como ocurre en otros procesos de tratamiento químico. Las concentraciones de cobre residual resultantes, dependen de la concentración inicial de cianuro disociable en ácido débil.

Para producir una concentración inicial de cobre, de aproximadamente 10-20% de la concentración de cianuro disociable en ácido débil, se añade al agua residual aun no depurada, sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). La concentración de peróxido de hidrógeno necesaria varía según los contenidos iniciales de cianuro libre y cianuro disociable en ácido débil en el agua residual no depurada.

En general, en las aplicaciones a escala industrial se utiliza un exceso de peróxido de hidrógeno de 200 a 450 por ciento del valor teórico. El periodo de reacción necesario varía aproximadamente 20 minutos a 4 horas dependiendo de la relación de cobre a cianuro, de los contenidos de cianuro y de la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada. La velocidad de la reacción aumenta bruscamente cuando se

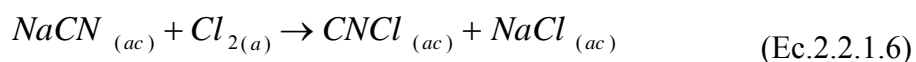
incrementa la concentración de cobre. Sin embargo al aumentar la concentración de cobre aumentan también las eventuales dificultades inherentes a la eliminación del metal de la disolución.

El cianato producido durante el tratamiento se hidroliza lentamente a amoníaco. Durante el tratamiento se convierte en amoníaco aproximadamente 10 - 20 por ciento del cianuro. El proceso no ataca preferentemente al cianato, aunque de 10 a 15 por ciento aproximadamente se oxida durante el tratamiento.

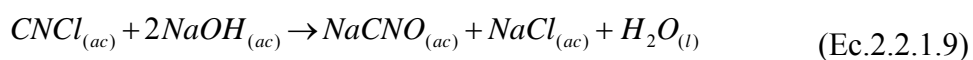
▪ **Oxidación por Clorinación Alcalina:**

La clorinación alcalina es un proceso químico que consiste en la oxidación y destrucción del cianuro libre y los complejos de cianuro débiles bajo condiciones alcalinas (pH: 10,5 – 11,5). El cloro se suministra en forma líquida o gaseosa o bien, como hipoclorito de sodio en forma sólida. Las formas sólidas se preparan en soluciones concentradas previamente antes de usarse en el proceso de oxidación. El cloro o el hipoclorito pueden también generarse in situ electrolíticamente.

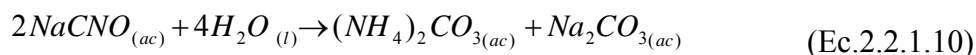
El primer paso en la destrucción del cianuro utilizando hipoclorito o cloro en forma de gas consiste en la oxidación del cianuro para formar un cloruro de cianógeno intermedio como se puede apreciar en las siguientes reacciones:



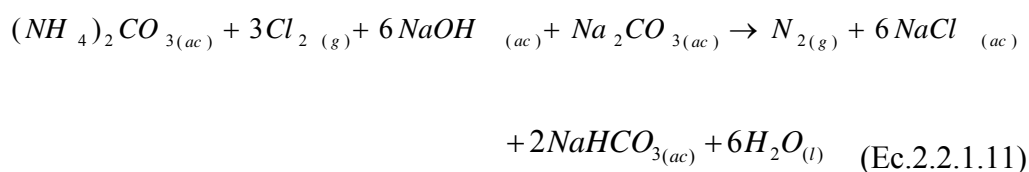
Con el elevado pH de la oxidación, el cloruro de cianógeno intermedio se hidroliza rápidamente a cianato según la siguiente reacción:



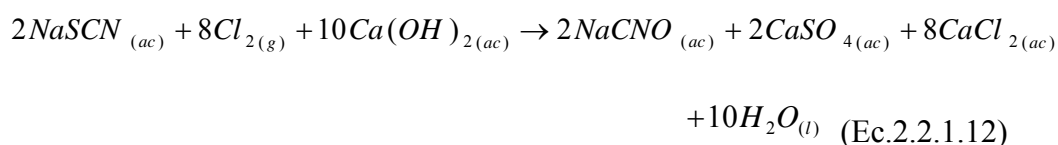
El primer paso de la oxidación completa lleva unos minutos a un pH de 10,5. El segundo paso de la oxidación comprende la hidrólisis del cianato a amoníaco y carbonato, en presencia de cloro o hipoclorito según la siguiente reacción:



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



Normalmente el proceso no se lleva hasta la fase de punto de inflexión debido al aumento de demanda de cloro y al excesivo periodo de reacción que se necesita para el elevado pH utilizado en el proceso. La oxidación de cianuro a cianato requiere aproximadamente 2,75 partes de cloro por una parte de cianuro, pero en la práctica el consumo de cloro es mucho mayor. Un compuesto que contribuye a aumentar la demanda global de cloro, es el tiocianato (SCN⁻), que se encuentra en cantidades variables en la mayor parte de los efluentes minero metalúrgicos. El tiocianato se oxida de preferencia a cianuro y en teoría necesita 4,9 partes de cloro por cada parte de tiocianato con arreglo a la siguiente reacción:



El cianuro está presente en los efluentes minero metalúrgicos y en los embalses de estériles, en varias formas, tales como cianuro libre (HCN/CN⁻) y complejos

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

▪ **Oxidación con Acido Peroximonosulfúrico:**

El peróxido de ácido sulfúrico (H_2SO_5) es conocido como ácido de Caro pues lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro (1 834 – 1 910), quien fue el primero que lo preparó en 1 898.

El ácido de Caro es un conocido agente degradador de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes proveniente de los procesos de cianuración en la minería del oro y de la plata. Este es fabricado como producto de la reacción exotérmica entre el H_2SO_4 y el H_2O_2 , de la cual, resulta una solución clara e incolora de una sola consistencia cuyas propiedades físicas se presentan en la tabla 2.5. Debido a su inestabilidad, el ácido de Caro es generado en el mismo punto de uso bajo la siguiente reacción:

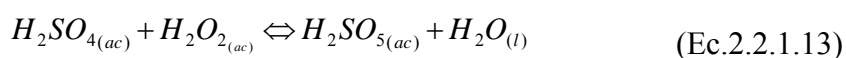


Tabla 2.5. Propiedades Físicas del Acido de Caro

| Ácido de Caro | Propiedades Físicas |
|------------------------|------------------------------|
| Punto de fusión | -30.1 °C |
| Punto de congelamiento | -22.1 F |
| Punto de ebullición | < 281°C (537 F) |
| Estado físico | claro, incoloro, aceitoso |
| Olor | Fuerte |
| Solubilidad en agua | 100% |
| pH | <1 |
| Densidad | 1.7 g/mL a 25°C |

Fuente: Ana Gaviria C. y Luis Meza S., Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos, Revista de Facultad de Minas- Universidad Nacional de Colombia. Pág. 35.

El ácido de Caro degrada fácilmente los CN_{WAD} y los cianuros libres que provienen de los relaves de las plantas en los procesos de extracción de la minería de oro debido a que estos se disocian fácilmente a $pH = 9$, este pH resulta porque la adición del ácido de Caro a los relaves disminuye el pH de los valores normales de estos que están entre 10,5 y 11,5 debido a la cantidad de álcali utilizado en el proceso de cianuración.

▪ Adsorción con carbón activado

El empleo de la adsorción por carbón activado se debe a los intentos de emplearlo como catalizador de la oxidación del cianuro con oxígeno. Se observó que el cianuro era en primer lugar adsorbido y después oxidado catalíticamente. La presencia de iones metálicos, especialmente cobre, intensificaba la eliminación de cianuro por la eliminación de cianuro mediante la formación de un complejo de cobre.

Posteriormente se investigó la eliminación de cianuro utilizando carbón activado granulado sin oxidación (1 971). 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, seguida de un periodo de formación de complejos y de la adsorción de una columna de carbón activado granulado. El estudio fue muy completo y en él se investigó la generación y reutilización del carbón activado

conjuntamente con la eliminación del cianuro. La regeneración del carbón se realizaba mediante un ciclo de lavado ácido, empleando ácido sulfúrico. Utilizando columnas de adsorción y con un contenido de cianuro de cobre de 75 mg/L expresado en cianuro en el afluente, se obtenía en el efluente concentraciones de cianuro de menos de 0,5 mg/L. Sin embargo, el costo inherente a la adquisición del nuevo carbón y su regeneración, hacia el proceso era inaplicable en la mayor parte de los casos en que había contenidos elevados de cianuro disociable en ácido débil.

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

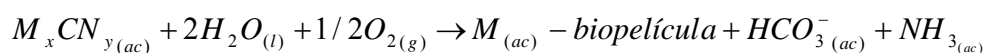
Además del carbón activado granulado se han realizado estudios para investigar la eliminación de cianuro utilizando carbón activado en polvo mediante un proceso completo de mezcla, en forma continua o discontinua (1 980). Este proceso fue considerado en principio para utilizarlo en la industria del petróleo. Ahora bien, para provocar la separación del cianuro en forma de complejo metálico debe suministrarle oxígeno y cobre. La mejor aplicación corresponde a aguas residuales en las que haya inicialmente complejos cianurados de metales, y deban tratarse caudales pequeños con bajas concentraciones.

- **Tratamiento biológico**

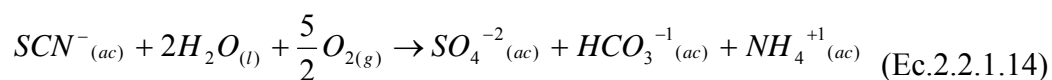
El tratamiento biológico de las aguas residuales de cianuración implica la oxidación biológica del cianuro libre, los cianuros complejos metálicos, el tiocianato y los correspondientes productos de su descomposición.

Los procesos biológicos ensayados son: fango activado, filtros percoladores, contactores biológicos rotatorios, torres de tratamiento biológico y filtro biológico aireado.

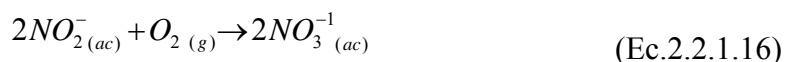
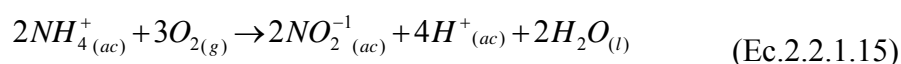
El proceso biológico, comprende dos pasos independientes de oxidación bacteriana para facilitar la asimilación completa del efluente metalúrgico. El primer paso consiste en la descomposición de cianuros y tiocianatos por oxidación y la posterior adsorción o precipitación de los metales libres en la biopelícula. El primer paso esta representado por las siguientes ecuaciones:



donde :



El segundo paso de la asimilación convierte el amoníaco en nitrato mediante nitrificación convencional. La concentración inicial de amoníaco en el afluente y con el amoníaco producido por descomposición de cianuro y tiocianato. La nitrificación se desarrolla mediante las siguientes reacciones:



En un principio se creía que las especies de *Pseudomonas* causaban la asimilación completa del agua residual, que comprendía la oxidación de cianuro, tiocianato y amoníaco. Sin embargo, en los efluentes de diversas instalaciones experimentales se encontraron elevadas concentraciones de amoníaco y nitrato que indicaban una nitrificación incompleta. El fango se obtenía de la instalación local de tratamiento

de aguas cloacales y las diversas instalaciones biológicas experimentales, con organismos de crecimiento en adherencia sobre medio sólido, se sembraban con bacterias nitrificantes. En el transcurso de dos semanas las concentraciones de amoníaco y nitrato en el efluente decrecían apreciablemente. Se observaron tres factores adicionales. Primero, que la unidad experimental del contactor biológico rotatorio era la que ofrecía la mejor nitrificación. Segundo, que la alcalinidad era insuficiente para completar la nitrificación y necesariamente se tenía que disponer la adición de carbonato sódico. Tercero, que hacía falta fósforo como nutriente, por lo que se inició la adición de ácido fosfórico.

B. PROCESO INCO – SO₂

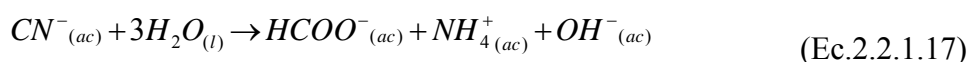
La toxicidad de los cianuros solubles sobre las especies vivas es bien conocida, en consecuencia se hace relevante para la protección del medio ambiente el tratamiento adecuado de los efluentes de la industria minera. Las consideraciones a este aspecto permiten entender los problemas técnicos que surgen para poder controlar la emisión de cianuro al ambiente por la industria minera.

Rápidamente se difundió la destrucción de cianuros mediante la aplicación del proceso INCO (SO₂/aire) introducido en 1994 después de que INCO adquirió la patente canadiense original. El proceso se mostró sensible a diversos parámetros como: el pH, la concentración de ion cianuro, la dosificación de SO₂, la concentración de los metales Cu y Fe en solución, la presencia de otros aniones como SCN⁻ y S₂O₃⁼, la viscosidad y la transferencia de oxígeno. Debe reconocerse en este proceso lo inconveniente que resulta la presencia del SO₂, respecto a su: generación, almacenamiento, manipulación y agresividad química que impacta a la salud de los trabajadores y al medio ambiente en general, particularmente en el caso de eventuales derrames o fugas durante el proceso.

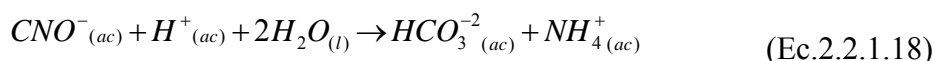
La sustitución o evolución de este proceso, para lograr la destrucción de los cianuros en la industria minera, fue la motivación mas importante de la presente investigación.

Los efluentes que contienen cianuros provenientes de los tratamientos utilizados en la industria minera, fueron arrojados directamente a ríos o lagos, han producido como consecuencia una fuerte contaminación que tuvo efectos catastroficos sobre diversas especies acuáticas y también sobre el ganado que eventualmente sacia su sed en estas aguas.

En el caso de los lagos el efecto es más devastador ya que existe un proceso de acumulación, que solo alcanza su equilibrio después de mucho tiempo. Al medio ambiente el cianuro se hidroliza produciendo formiato de amonio:



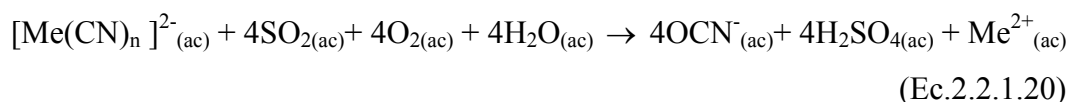
Por lo que puede esperarse la formación de amonio durante la cianuración, debido a los niveles de pH utilizados: 10.5; sin embargo, la presencia de amoniaco en los desechos que contienen cianuro puede ser debida a la hidrólisis del cianato; aun cuando esta reacción no se favorecida a un pH alto:



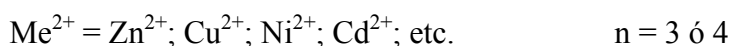
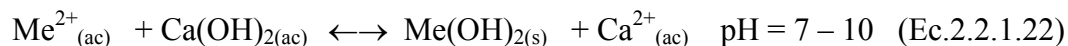
Los efluentes de la industria minera contienen dos tipos de cianuros: cianuros libres (CN^{-}) y cianuros metálicos acomplejados débilmente (CN_{WAD}) que son disociados por ácidos débiles. Entonces, el total de los cianuros se notará como CN_{TOT} :

$$CN_{TOTAL} = CN^{-} + CN_{WAD} + CN_{fuertes}$$

Las principales reacciones que comprende el Proceso INCO, para la destrucción de cianuro en sus etapas de oxidación, neutralización y precipitación son descritas a continuación:

Oxidación:

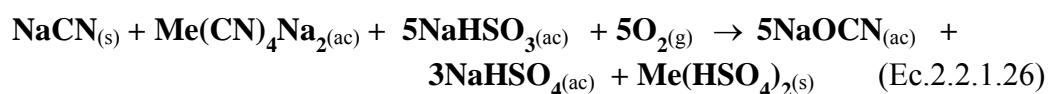
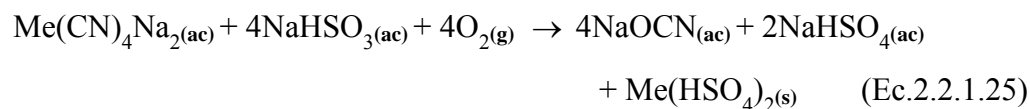
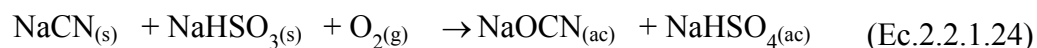
Donde:

**Neutralización:****Precipitación:**

Las reacciones anteriores son catalizadas por cobre en solución.

C. DESTRUCCIÓN DE CIANUROS CON BISULFITO DE SODIO

Las reacciones del bisulfito de sodio empleado para las pruebas realizadas, en la destrucción de cianuro son:



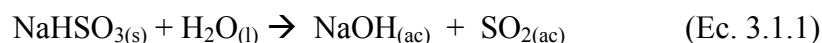
CAPITULO III

PRUEBAS DE DETOXIFICACION DE CIANURO UTILIZANDO EL METODO INCO

3.1 PRUEBAS EXPERIMENTALES A NIVEL LABORATORIO

Se hicieron pruebas a nivel laboratorio para comprobar la factibilidad de la destrucción del cianuro en soluciones cianuradas provenientes del proceso de precipitación del oro y posterior separación, principalmente de la salida de los filtros prensa; estas soluciones reciben el nombre de barren, ya que contienen concentraciones muy bajas de oro (aproximadamente 0.01ppm).

De acuerdo a la reacción de destrucción de cianuro por el Método INCO se requiere como oxidante dióxido de azufre (SO₂), para ello se usó la solución de bisulfito de sodio, el cual en se disuelve de acuerdo a la siguiente reacción:



Como catalizador se usó el ion cobre (II) (proveniente de una solución de sulfato de cobre pentahidratado). Este proceso requiere un medio básico por lo que el pH debe encontrarse entre 9 y 10 para favorecer la reacción, utilizándose una solución de cal hidratada o hidróxido de calcio, (Ca(OH)₂).

Las pruebas se realizaron mediante dos procesos:

- En batch.
- Destrucción en línea simulando el sistema en planta.

3.1.1 PRUEBAS EN LABORATORIO EN BATCH

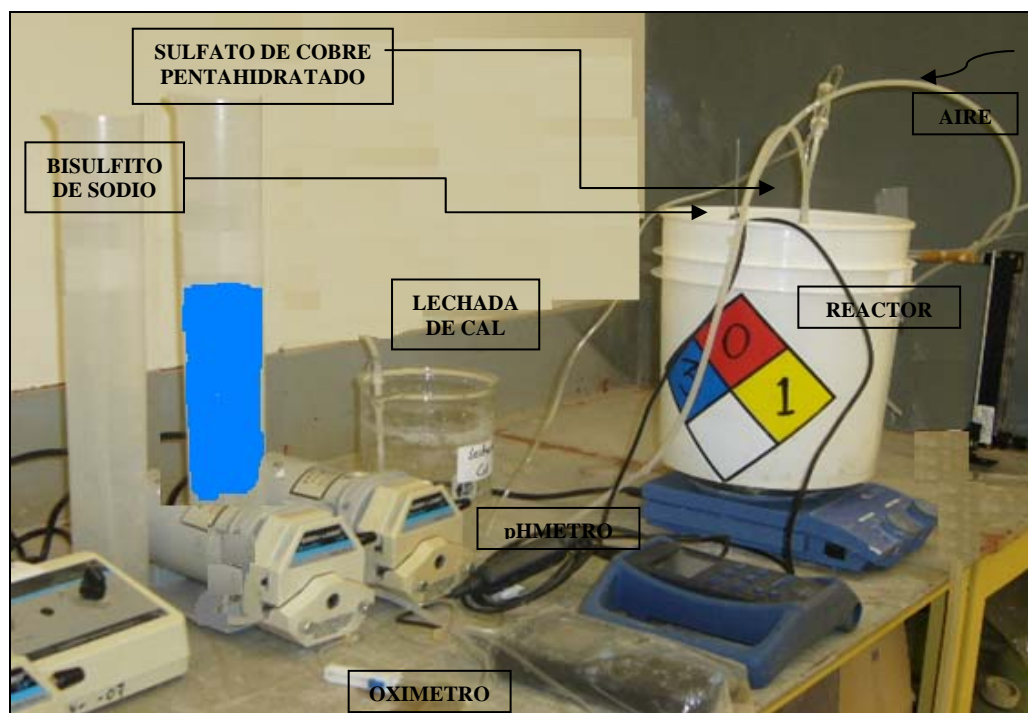
A. OBJETIVO

Realizar pruebas de detoxificación de cianuro variando ampliamente los principales parámetros de operación (dosificación de solución de bisulfito, pH y dosificación de solución sulfato de cobre pentahidratado) para determinar su rango óptimo.

B. METODOLOGIA

Las pruebas fueron realizadas en un recipiente utilizándose un volumen de 15 L para cada prueba, el cual contaba con un anillo en la parte inferior con cortes para la oxigenación de la solución a detoxificar, se colocó un agitador para asegurar la homogenización completa del reactivo añadido, controlándose durante toda la prueba el pH y la concentración de oxígeno presente en la solución. (Véase Figura 3.1.1.1). Se tomaron muestras cada media hora para evaluar la cinética de la reacción.

Figura 3.1.1.1–Sistema de Destrucción en Batch para Pruebas en Laboratorio



Fuente: Diseño propio

En este caso se tomaron situaciones extremas de los parámetros a analizar para tener una referencia y así afinar los valores operativos. Entre los parámetros evaluados se consideró: el pH, la relación masa SO₂ por masa CN_{WAD}, tiempo y concentración de cobre (II).

Previamente a las pruebas y a fin de cumplir con los procedimientos de la compañía minera se realizó lo siguiente:

- La evaluación de Riesgo a Nivel Personal para detectar los diferentes peligros que pudiesen existir y evitar accidentes, cumpliendo con todas las medidas de control.
- Se extrajo solución barren de los filtros prensa de planta, enviando al Laboratorio Químico una muestra para determinar la concentración de CN_{WAD} ($[CN_{WAD}]$) a destruir y así calcular el volumen de bisulfito a adicionar.
- Se calibraron el pHmetro y oxímetro utilizados.
- Se preparó: solución de bisulfito de sodio a una concentración de 30 %, lechada de cal al 25 % con cal apagada pulverizada y una solución de sulfato de cobre pentahidratado a 10%, en masa respectivamente.

Para cada prueba:

- Se realizaron los cálculos de los parámetros fijados, tales como:

Determinación del Volumen de Bisulfito de Sodio a utilizar:

El volumen de la solución trabajada (V_{barren}) fue de 15 L y se define el parámetro R como “ratio”, en donde:

$$R = \frac{m \text{SO}_2}{m \text{CN}_{WAD}}$$

$$m \text{SO}_2 = R \times m \text{CN}_{WAD}$$

Donde: m: masa (g)

[]: ppm (mg/L)

Pero:

$$m \text{ CN}_{\text{WAD}} = [\text{CN}_{\text{WAD}}] \times V_{\text{barren}} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (\text{Ec. 3.1.1.1})$$

Para generar una molécula de SO_2 se requieren una de bisulfito, entonces la cantidad de bisulfito a agregar:

$$m \text{ NaHSO}_3 = \frac{m \text{ SO}_2 \times \overline{M} \text{ NaHSO}_3}{\overline{M} \text{ SO}_2}$$

$$m \text{ NaHSO}_3 = \frac{R \times m \text{ CN}_{\text{WAD}} \times \overline{M} \text{ NaHSO}_3}{\overline{M} \text{ SO}_2} \dots\dots\dots (\text{Ec.3.1.1.2})$$

Donde: $\overline{M} \text{ NaHSO}_3 = 104,02 \frac{\text{g}}{\text{molg}}$ $\overline{M} \text{ SO}_2 = 64,04 \frac{\text{g}}{\text{molg}}$

Reemplazando en (3.1.2):

$$m \text{ NaHSO}_3 = \frac{R \times m \text{ CN}_{\text{WAD}} \times 104,02}{64,04}$$

$$m \text{ NaHSO}_3 = 1,6243 \times R \times m \text{ CN}_{\text{WAD}}$$

Reemplazando en esta última expresión de (3.1.1.1):

$$m \text{ NaHSO}_3 = 1,6243 \times 10^{-3} \times R \times V_{\text{barren}} \times [\text{CN}_{\text{WAD}}]$$

Se realizó la adición como solución de bisulfito de sodio al 30 % en masa:

$$V \text{ NaHSO}_3 = 0,0812 \times R \times [\text{CN}_{\text{WAD}}] \dots\dots\dots (\text{Ec.3.1.1. 3})$$

Donde las unidades de los parámetros se encuentran en:

$$V \text{ NaHSO}_3 = \text{mL}$$

$$[\text{CN}_{\text{WAD}}] = \text{ppm}$$

Determinación del volumen de Sulfato de Cobre Pentahidratado a utilizar:

$$m \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{[\text{Cu}^{+2}] \times 10^{-3} \times V_{\text{barren}} \times \overline{M} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{\overline{M} \text{ Cu}^{+2}}$$

$$\text{Donde: } \overline{M} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249,5 \frac{\text{g}}{\text{molg}} \quad \overline{M} \text{ Cu}^{+2} = 63,5 \frac{\text{g}}{\text{molg}}$$

$$m \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0,0592 \times [\text{Cu}^{+2}]$$

Pero como se utiliza una solución al 10% quedaría expresado:

$$V \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0,592 \times [\text{Cu}^{+2}] \dots\dots\dots(\text{Ec.3.1.1.4})$$

Donde los parámetros tienen las unidades que se indican a continuación:

$$V \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{mL}$$

$$[\text{Cu}^{+2}] = \text{ppm}$$

- Reemplazando en las ecuaciones 3.1.1.3 y 3.1.1.4 las diferentes corridas a realizar, se obtendrán los volúmenes a añadir de bisulfito de sodio y sulfato de cobre pentahidratado.
- Se abre completamente la válvula de ingreso de aire y luego se procede a arrancar el agitador, el ingreso de aire debe ser el máximo posible mas no debe permitir que exista derrames de solución fuera del recipiente reactor.
- Se añade gradualmente tanto el volumen de bisulfito de sodio al 30% y sulfato de cobre al 10% al recipiente y luego la lechada de cal preparada al 25% para controlar el pH y poder mantenerlo dentro del rango planteado para evitar repeticiones de pruebas.
- Una vez finalizada la adición se extraen muestras cada media hora, las cuales deben ser analizadas en forma inmediata en el laboratorio químico mediante el equipo Alpkem FS-3000 para contar con datos confiables de la cinética, ya que si la muestra no es leída rápidamente al existir un remanente de bisulfito de sodio este puede seguir reaccionando con la muestra y así la lectura arroje un falso resultado.

C. RESULTADOS

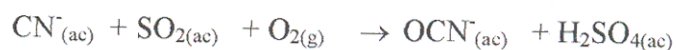
En la tabla 3.1.1.1 se muestran los resultados obtenidos, para un barren de 180 ppm de CN_{WAD} :

Tabla 3.1.1.1- Pruebas en Batch a Nivel Laboratorio

| Relación | Cu^{+2} ppm | pH | CN_{WAD} | | | |
|----------|------------------|------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | 30 | 60 | 90 | 120 |
| 4,5 | 25 | 6.5 - 7.5 | 94,817 | 91,305 | 90,154 | 81,343 |
| 4,5 | 50 | 9.0 - 10.0 | 180,054 | 18,997 | 20,552 | 20,542 |
| 4,5 | 50 | 10.0-10.5 | 12,972 | 21,859 | 9,224 | 21,614 |
| 4,5 | 75 | 9.5 - 10.5 | 53,324 | 37,789 | 35,725 | 34,820 |
| 9 | 50 | 8.5 - 9.0 | 138,114 | 11,006 | 12,270 | 11,372 |
| 15 | 50 | 10.0 - 10.5 | 148,334 | 3,640 | 2,186 | 1,231 |
| 19 | 50 | 10.5 - 11.5 | 156,893 | 15,181 | 10,426 | 1,426 |
| 19 | 50 | 10.0 - 10.5 | 1,597 | 2,077 | 2,126 | 0,790 |
| 19 | 50 | 10.0 - 10.5 | 136,283 | 1,058 | 1,980 | 1,870 |
| 6 | 50 | 9.6 - 9.9 | 12,000 | 0,295 | 0,114 | 0,082 |

- **Cálculo de Parámetros Cinéticos de la Reacción**

De la ecuación estequiométrica:



Se establece la ecuación cinética como:

$$-\frac{d[CN_{WAD}]}{dt} = k [CN_{WAD(ac)}] [SO_{2(ac)}] [O_{2(g)}]$$

Considerando que los oxidantes teóricamente reaccionan uno a uno y que la estequiometría excede en un factor α ($\alpha_1 = \frac{[CN_{WAD}]}{[SO_2]}$ y $\alpha_2 = \frac{[CN_{WAD}]}{[O_2]}$), la

ecuación de la cinética de reacción sería:

$$-\frac{d[CN_{WAD}]}{dt} = k_c [CN_{WAD(ac)}]^3$$

Esta ecuación refleja una ecuación de tercer orden pero se analizarán los datos obtenidos en forma experimental para determinar el orden de la reacción.

▪ **Primer Orden**

$$-\frac{d[\text{CN}_{\text{WAD}}]}{dt} = k_{\varepsilon} [\text{CN}_{\text{WAD(ac)}}]$$

$$-\int \frac{d[\text{CN}_{\text{WAD}}]}{[\text{CN}_{\text{WAD(ac)}}]} = k_{\varepsilon} \int dt$$

$$-\ln [\text{CN}_{\text{WAD}}] / \text{CN}_0^{\text{CNwad}} = k_{\varepsilon} t / 0$$

$$-\ln \frac{[\text{CN}_{\text{WAD}}]}{[\text{CN}_{\text{WAD}_0}]} =$$

$$k_{\varepsilon} t \dots\dots\dots(\text{Ec.3.1.1.4})$$

▪ **Segundo Orden**

$$-\frac{d[\text{CN}_{\text{WAD}}]}{dt} = k_{\varepsilon} [\text{CN}_{\text{WAD(ac)}}]^2$$

$$-\int \frac{d[\text{CN}_{\text{WAD}}]}{[\text{CN}_{\text{WAD(ac)}}]^2} = k_{\varepsilon} \int dt$$

$$\frac{1}{[\text{CN}_{\text{WAD(ac)}}]} = k_{\varepsilon} t + \frac{1}{[\text{CN}_{\text{WAD(ac)}}]_0} \dots\dots\dots(\text{Ec.3.1.1.5})$$

▪ **Tercer Orden**

$$-\frac{d[\text{CN}_{\text{WAD}}]}{dt} = k_{\varepsilon} [\text{CN}_{\text{WAD(ac)}}]^3$$

$$-\int \frac{d[\text{CN}_{\text{WAD}}]}{[\text{CN}_{\text{WAD(ac)}}]^3} = k_{\varepsilon} \int dt$$

Integrando y despejando:

$$\frac{1}{[\text{CN}_{\text{WAD(ac)}}]^2} = k_{\varepsilon}^* t + \frac{1}{[\text{CN}_{\text{WAD(ac)}}]_0^2} \dots\dots\dots(\text{Ec.3.1.1.6})$$

Reemplazando en las ecuaciones 3.1.1.4, 3.1.1.5 y 3.1.1.6 los valores óptimos de las corridas de destrucción en batch, con un barren de $[CN_{WAD}]_0 = 180$ ppm, se obtiene los valores mostrados en la tabla 3.1.1.2, los cuales son mostrados gráficamente en las figuras 3.1.1.2, 3.1.1.3 y 3.1.1.4 para primer ,segundo y tercer orden respectivamente:

Tabla 3.1.1.2: Valores de Destrucción de las pruebas en batch

| t (min) | $[CN_{WAD}]$ | $-\ln \frac{[CN_{WAD}]}{[CN_{WAD_0}]}$ | $\frac{1}{[CN_{WAD}]}$ | $\frac{1}{[CN_{WAD}]^2}$ |
|---------|--------------|--|------------------------|--------------------------|
| 30 | 12 | 2,708 | 0,083 | 0,136 |
| 60 | 0,295 | 6,414 | 3,390 | 0,024 |
| 90 | 0,114 | 7,365 | 8,772 | 0,018 |
| 120 | 0,082 | 7,694 | 12,195 | 0,017 |

Figura 3.1.1.2 Linealización para una reacción de primer orden

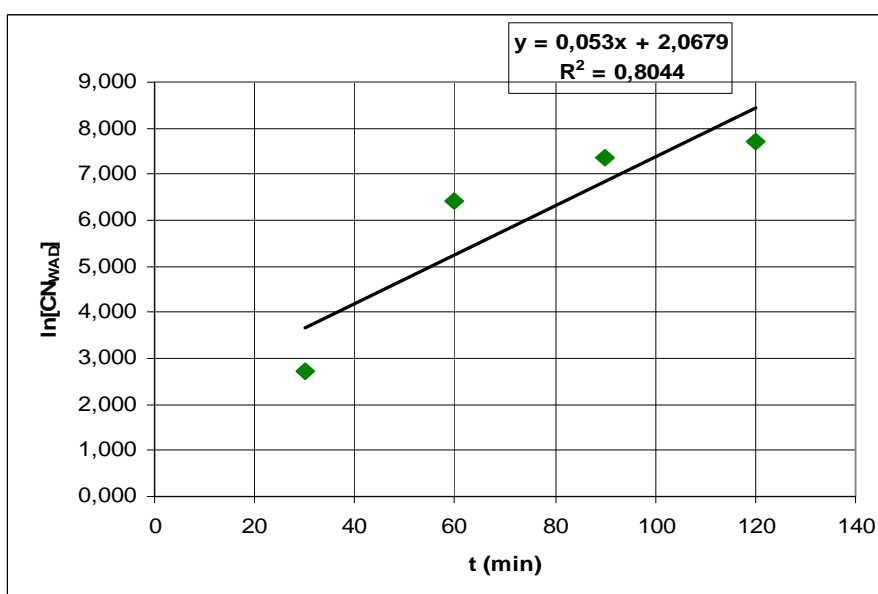


Figura 3.1.1.3 Linealización para una reacción de segundo orden

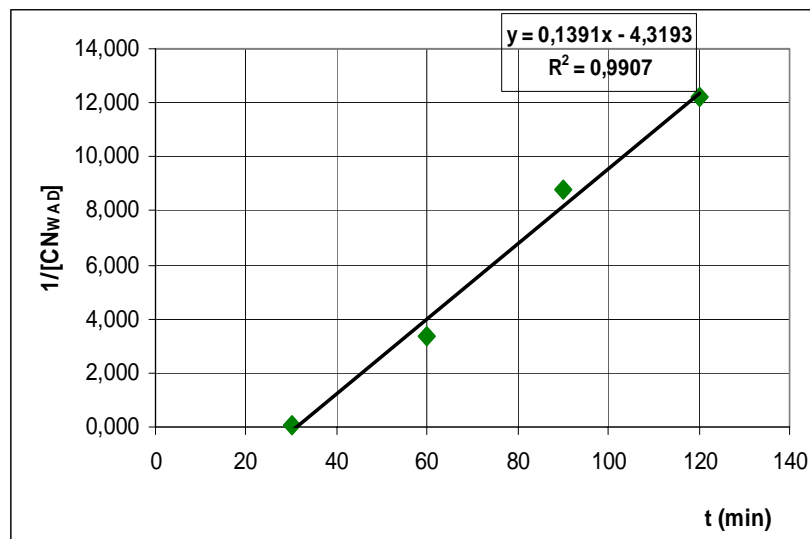
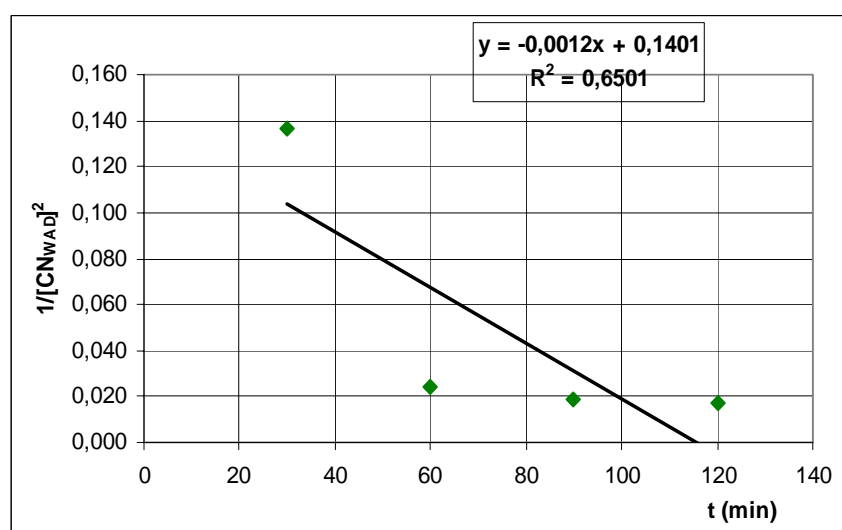


Figura 3.1.1.4 Linealización para una reacción de tercer orden



De lo mostrado en las gráficas, se establece que el proceso INCO se ajusta a una ecuación de segundo orden, ya que esta es la que se ajusta mejor a una recta, puesto que presenta un alto coeficiente de correlación.

D. INTERPRETACION DE RESULTADOS

De lo obtenido en las diversas corridas de laboratorio se establece como valores óptimos, los mostrados en la tabla 3.1.1.2:

Tabla 3.1.2 Parámetros Óptimos de Pruebas de Detoxificación en batch

| | | |
|--|----------------------------|-----------|
| $R = \frac{m \text{SO}_2}{m \text{CN}_{\text{WAD}}}$ | [Cu ⁺²] ppm | pH |
| 5,792 | 50 | 9,6 – 9,9 |

Los cuales establecen una reacción de segundo orden y servirán como valores referenciales para las pruebas en línea que se realizarán en el laboratorio.

3.1.2 PRUEBAS EN LABORATORIO EN LINEA

A. OBJETIVO

Realizar pruebas de detoxificación de cianuro variando en rangos más estrictos los principales parámetros de operación (dosificación de solución de bisulfito, pH y dosificación de solución sulfato de cobre pentahidratado) para determinar los valores óptimos, simulando el sistema empleado en la planta.

B. METODOLOGIA

Para afinar los parámetros óptimos de planta se armó un circuito similar al de planta, partiendo de los valores obtenidos en las pruebas de laboratorio en batch, se plantearon nuevos rangos para cada uno de los parámetros.

Las variables del proceso de detoxificación se muestran en la tabla 3.1.2.1 así como sus rangos de fluctuación:

Tabla 3.1.2.1- Rangos de Fluctuación de Variables del Proceso de Detoxificación

| VARIABLE | RANGO | VARIACION |
|--|--------|-----------|
| $R = m \text{SO}_2 / m \text{CN}_{\text{WAD}}$ | 4 – 7 | 1 |
| pH | 9 – 10 | 0,5 |
| Tiempo de Residencia: h | 1 – 3 | 1 |
| [Cu ⁺²]: ppm | 0 - 30 | 10 |

La concentración de cobre (*) no fue ingresada en el diseño ya que la solución barren a tratar contenía 50 ppm de cobre por lo que en las pruebas iniciales no se agregó este catalizador; las demás variables fueron ingresadas al diseño experimental del programa Statgraphics utilizándose el método más sencillo conocido como el de Box-Beenking, el cual arrojó 15 pruebas, mas al ir realizando las mismas se definió que muchas de ellas eran innecesarias ya que la destrucción ocurría en valores bajos, beneficiosos en costos, tal es así que al correr pruebas con un R menor y ser factible la destrucción se ve innecesario incrementar esta relación, de la misma manera se obtuvo que con el tiempo de residencia de 1h era suficiente para llevar a cabo la reacción y se determinó que el Cu (II) era innecesario .

Para llevar a cabo estas pruebas se simuló el circuito presentado en planta (ver Figura 3.1.2.1). Se efectuó una dosificación de bisulfito de sodio en línea (concentración de 10 kg/m^3), el cual se inyecta en la línea de ingreso de la solución barren y así se aprovecha para que se vaya efectuando la reacción (el flujo de ambas soluciones eran dosificadas con bombas peristálticas). Esta línea ingresa al recipiente que es el que cumple la función del reactor principal en el cual es controlado el pH mediante la adición de lechada de cal al 10% (realizándose la adición con una bomba peristáltica). En la parte inferior del recipiente se colocó una manguera en forma de anillo por la que se inyectaba aire y en la cual se realizaron diversos agujeros pequeños y se cerró la parte final para que el aire sólo salga por los agujeros y así se garantice una mayor dispersión de aire, donde la concentración de oxígeno presente en la solución es registrado con un oxímetro para así determinar el efecto de este en la reacción ya que el flujo de aire inyectado al sistema fue el máximo ($4,5 \text{ g/m}^3$) existiendo variaciones debido a necesidades de aire en planta por lo que la cantidad de aire quedaba restringido en algunas pruebas.

El “reactor” presentaba una agujero cercano a la parte superior que cumplía la función de rebose el cual estuvo conectado a otro recipiente, pero la reacción solo

fue controlada en el primer recipiente el cual inclusive fue constantemente agitada mediante un agitador magnético.

En la figura 3.1.2.1 se puede observar el sistema de destrucción en línea:

Fig 3.1.2.1 – Sistema de Destrucción en Línea para Pruebas en Laboratorio



Fuente: Elaboración propia

Previamente, para el inicio de las pruebas se realizó:

- La evaluación de Riesgo a Nivel Personal para detectar los diferentes peligros que pudiesen existir y evitar accidentes, cumpliendo con todas las medidas de control.
- Se extrajo solución barren de los filtros prensa de planta, enviándose al Laboratorio Químico una muestra para conocer la concentración de CN_{WAD} a destruir y así determinar el flujo de bisulfito a adicionar.
- Se preparó solución de bisulfito de sodio con una concentración de 10 kg/m^3 .
- Se preparó lechada de cal al 10 % en peso con cal apagada pulverizada.

Para cada prueba se realizaron los cálculos para los parámetros fijados, tales como:

✓ **Flujo de Solución barren:**

Si el volumen “V” del “reactor” hasta el rebose es de 7.24 L y se requiere que en él se dé un tiempo de residencia de “t” horas entonces:

$$F_{\text{barren}} = \frac{V_{\text{recipiente}}}{t}$$

Llevándolo a un unidades mesurables

$$F_{\text{barren}} = \frac{V_{\text{recipiente}} \times 1000}{60 \times t}$$

$$F_{\text{barren}} = \frac{120,67}{t} \dots\dots \text{en } \frac{mL}{\text{min}} \text{ y } t \text{ en h.}$$

✓ **Flujo Másico de Bisulfito de Sodio**

$$R = \frac{m \text{SO}_2}{m \text{CN}_{\text{WAD}}}$$

$$m \text{SO}_2 = R \times m \text{CN}_{\text{WAD}}$$

Pero:

$$m \text{CN}_{\text{WAD}} = [\text{CN}_{\text{WAD}}] \times F_{\text{barren}} \times 10^{-6} \dots\dots\dots(\text{Ec.3.1.2.1})$$

Para generar una molécula de SO₂ se requieren una de bisulfito, entonces la cantidad de bisulfito a agregar:

$$m \text{NaHSO}_3 = \frac{m \text{SO}_2 \times \bar{M} \text{NaHSO}_3}{\bar{M} \text{SO}_2}$$

$$m \text{NaHSO}_3 = \frac{R \times m \text{CN}_{\text{WAD}} \times \bar{M} \text{NaHSO}_3}{\bar{M} \text{SO}_2} \dots\dots\dots(\text{Ec.3.1.2.2})$$

Donde: $\bar{M} \text{NaHSO}_3 = 104,02 \frac{\text{g}}{\text{molg}}$ $\bar{M} \text{SO}_2 = 64,04 \frac{\text{g}}{\text{molg}}$

Reemplazando en (3.1.2.2):

$$m \text{ NaHSO}_3 = \frac{R \times m \text{ CN}_{\text{WAD}} \times 104,02}{64,04}$$

$$m \text{ NaHSO}_3 = 1,6243 \times R \times m \text{ CN}_{\text{WAD}} \dots\dots\dots(\text{Ec.3.1.2.3})$$

Reemplazando (3.1.2.1) en (3.1.2.3):

$$m \text{ NaHSO}_3 = 1,6243 \times 10^{-6} \times R \times F_{\text{barren}} \times [\text{CN}_{\text{WAD}}]$$

Mas la adición se realizó en solución, cuya concentración es de 10 g/L:

$$m \text{ NaHSO}_3 = 1,6243 \times 10^{-2} \times R \times F_{\text{barren}} \times [\text{CN}_{\text{WAD}}]$$

Donde las unidades de los parámetros son:

$$F_{\text{barren}} = \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

$$m \text{ NaHSO}_3 = \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

$$[\text{CN}_{\text{WAD}}] = \text{ppm}$$

- Conocidos los flujos a trabajar, se regulan las dosificaciones de las bombas con ayuda de los variadores de velocidad, cuantificándose el flujo por minuto utilizando la probeta y el cronómetro.
- El reactor debe estar limpio y vacío; el pHmetro y el oxímetro deben calibrarse antes de la prueba.
- La prueba se realiza con la siguiente secuencia:
 - ✓ Se abre la válvula de aire a un 10 % de abertura.
 - ✓ Se enciende en forma conjunta las bombas de dosificación de bisulfito de sodio y la de barren.
 - ✓ Se enciende el agitador magnético.
 - ✓ Se enciende la bomba de lechada de cal siendo el flujo de adición en los 5 primeros minutos alto para evitar la formación de ácido cianhídrico, ya que debido a que no se cuenta con suficiente nivel para sumergir los electrodos para la medición de pH y oxígeno no se tiene una referencia de estos parámetros para un buen control de pH, mas al sumergir los electrodos al sistema, la dosificación de cal se regula de manera manual con ayuda del variador de velocidad de la bomba y el pHmetro,

aumentando la velocidad en caso de que el pH tienda a bajar y disminuyendo la velocidad si la tendencia del pH es de subida, así hasta estabilizar el sistema en el cual la cantidad de cal añadida es constante.

- ✓ Antes de sumergir los electrodos, la válvula de aire es abierta completamente, verificándose que no exista derrame de solución durante la destrucción.
- ✓ Se toma el tiempo de arranque de la prueba para conocer el tiempo de realización del muestreo y así graficar la cinética de la reacción, cada muestra debe extraerse del rebose del reactor.
- ✓ Aún cuando el sistema se encuentre estable debe monitorearse los parámetros para garantizar la confiabilidad de los datos, ya que una pequeña variación en algún parámetro repercute de manera significativa en la destrucción.
- ✓ La muestra extraída debe ser analizada inmediatamente por el Laboratorio Químico para contar con un dato confiable en el tiempo (el dato es reportado en ppm de CN_{WAD}) y así obtener la cinética de la destrucción.
- ✓ El indicativo de que la destrucción se está efectuando, es la coloración verdosa que presenta la solución. Dicha coloración es mostrada en la Figura 3.1.2.1.

Figura 3.1.2.2 Solucion Detoxificada



C. RESULTADOS

A continuación en la tabla 3.1.2.2 se muestran los resultados obtenidos a las diferentes condiciones:

Tabla 3.1.2.2- Pruebas en Línea a Nivel Laboratorio

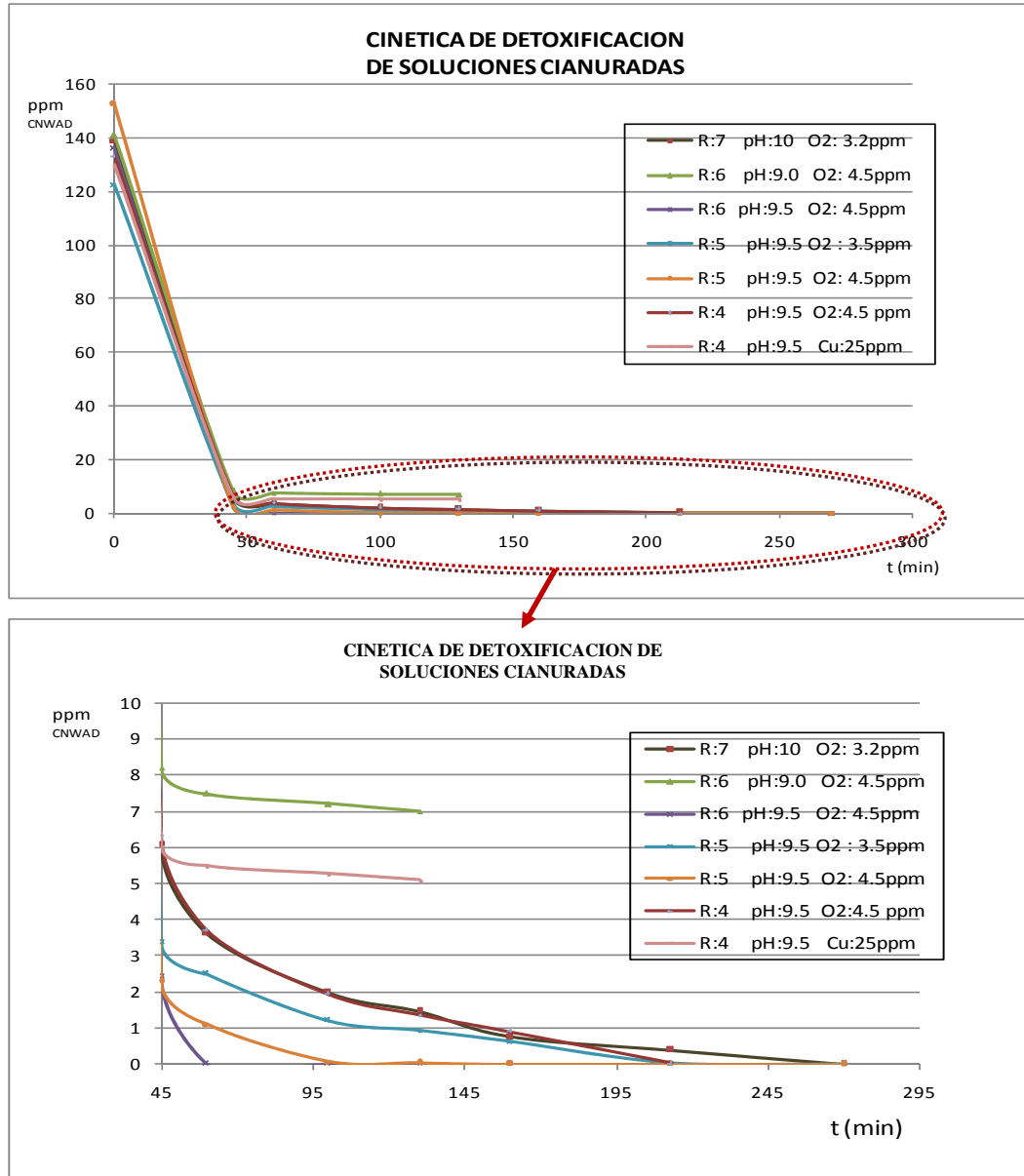
| $\frac{m SO_2}{m CN_{WAD}}$ | 7:1 | 6:1 | 6:1 | 5:1 | 5:1 | 4:1 | 4:1 |
|-----------------------------------|--|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| pH | 10,0 | 9,00 | 9,5 | 9,5 | 9,5 | 9,5 | 9,5 |
| O₂ ppm | 3,2 | 4,5 | 5,0 | 3,5 | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| Cu²⁺ ppm | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 25 |
| t_{muestreo} (min) | Concentracion de CN_{WAD} ppm | | | | | | |
| 0 | 139,117 | 141,031 | 135,853 | 122,291 | 152,433 | 133,050 | 129,913 |
| 45 | 6,081 | 8,212 | 2,417 | 3,366 | 2,283 | 6,326 | 6,044 |
| 60 | 1,984 | 7,500 | 0,007 | 2,507 | 1,111 | 3,698 | 5,500 |
| 100 | 0,752 | 7,210 | 0,004 | 1,217 | 0,0805 | 1,951 | 5,284 |
| 130 | 1,475 | 7,000 | 0,004 | 0,939 | 0,0446 | 1,361 | 5,106 |
| 160 | 3,618 | | 0,004 | 0,628 | 0,0163 | 0,0217 | |
| 213 | 0,391 | | | 0,038 | 0,005 | 1,707 | |
| 270 | 0,0147 | | | 0,006 | 0,004 | | |

En todos los casos el tiempo de residencia en el reactor fue de 1 h, según el diseño obtenido debían realizarse pruebas con un mayor tiempo de residencia mas se vio esto innecesario ya que se requería que la detoxificación se realizara en el menor tiempo posible para maximizar el flujo en planta. El objetivo del tiempo de los muestreos fue analizar el tiempo que se demora en estabilizar la planta y obtener la solución con las condiciones requeridas.

D. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

De los resultados obtenidos se puede graficar la cinética de detoxificación para cada grupo de condiciones, lo cual es mostrado en la figura 3.1.4:

Fig.3.1.4 - Cinética de Detoxificación de Soluciones Cianuradas



Sabiendo que se trata de una reacción de segundo orden por lo calculado anteriormente, se establece como valores óptimos, los mostrados en la tabla 3.1.2.3:

Tabla 3.1.2.3 Parámetros Óptimos de Pruebas de Detoxificación en línea

| $R = \frac{m SO_2}{m CN_{WAD}}$ | pH | O ₂ | Tiempo de residencia |
|---------------------------------|-----------|------------------|----------------------|
| 5 | 9,6 – 9,9 | Superior a 4 ppm | 1 h |

La adición de cobre (II) como catalizador no fue necesaria ya que su incidencia en la detoxificación es nula.

3.2 PRUEBAS EXPERIMENTALES A NIVEL INDUSTRIAL

3.2.1 INTRODUCCIÓN

La detoxificación de soluciones cianuradas fue contemplada en el inicio de las operaciones pero no se diseñó de la manera adecuada puesto que no se pensó que la planta llegaría a trabajar con los flujos y volúmenes de agua con los que lo hace en estos días, esto por el incremento de áreas, bajo riego, por la explotación de mineral no proyectado; por ello la planta ha sufrido ciertas modificaciones al diseño inicial llegando al sistema actual. También ha pasado por múltiples cambios de oxidantes para tener un sistema más efectivo que a la vez ha reducido los costos operativos.

Las modificaciones a través de los años tanto de la capacidad de la planta como del proceso mismo se muestran en la tabla 3.2.1.1:

Tabla 3.2.1.1- Variaciones en el Sistema de Detoxificación a través del tiempo

| AÑO | PROCESO | CAPACIDAD m³ | COSTO U\$/m³ |
|---------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 998 | Clorinación Alcalina | 60 | 6,0 |
| 2 001 | Peróxido de Hidrógeno | 90 | 3,4 |
| 2 006 – 2 007 | Peróxido de Hidrógeno | 180 | 1,71 |
| 2 008 | INCO | 220 | 0,95 |

El incremento de la capacidad a fines del 2 006 se debió a la incorporación de 2 tanques en el sistema, los que actualmente hacen las veces de reactores principales (Hooper y Tanque 0).

La planta consta de los siguientes tanques y equipos, los cuales se pueden visualizar en la figura 3.2.2.1:

- Planta de preparación de lechada de cal a partir de cal viva, la cual tiene un silo de cal viva, un sistema de transporte de sólidos, un tanque de preparación de lechada de cal, un tanque de almacenamiento de lechada de cal hidratada y dos bombas centrífugas.
- Tanque de oxidación (hooper) de 800 m³ de capacidad
- Tanque Nº 0 de recirculación de 350 m³ de capacidad.
- Bomba 11 de recirculación de 150 HP.
- Bomba 17: 100 HP.
- Tanques Nº 1 y Nº 2 de destrucción agitados, 63 m³ de capacidad cada uno.
- Planta de separación de los precipitados, la cual consta de un cuarto de preparación de floculante, dos tanques de 100 m³ de capacidad cada uno, un tanque de mezcla de 10 m³ de capacidad y un espesador de donde el precipitado es enviado a una poza de lodos y la solución limpia a una poza de colección.

SISTEMAS QUE COMPLEMENTAN EL CIRCUITO DE DETOXIFICACION

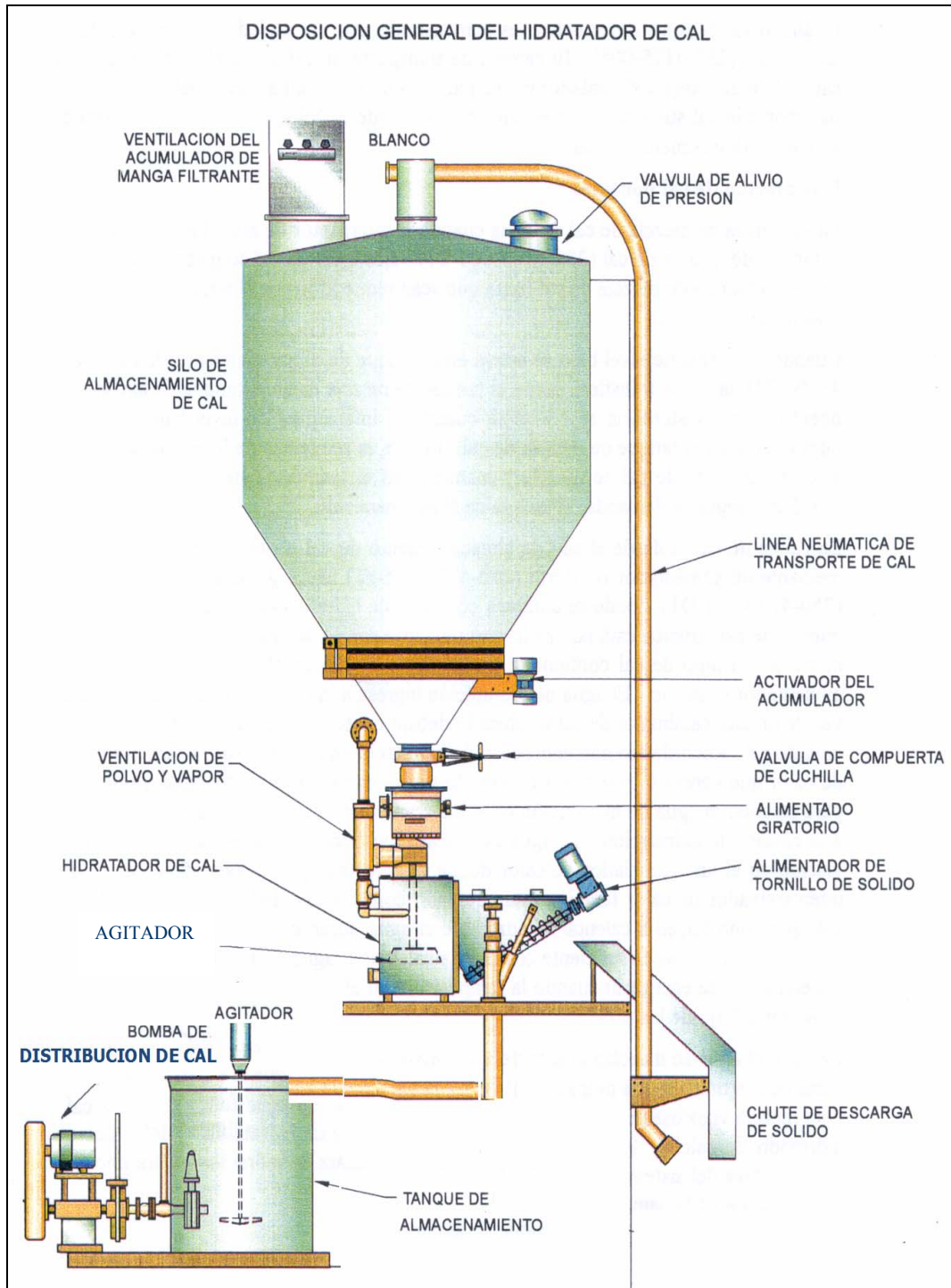
a) Planta de Preparación de Lechada de Cal

La pulpa de cal hidratada (lechada de cal) se usa para controlar el pH de la reacción entre el oxidante, sulfato de cobre pentahidratado (si es que fuese necesario adicionarlo al sistema) y el barren al rango requerido. La lechada de cal es preparada por el sistema de hidratación y distribución de cal.

En la figura 3.2.1.2 es mostrado el sistema de preparación de lechada de cal, Ca(OH)_2 , la cual consta de:

- Silo de almacenamiento de cal
- Activador del acumulador de cal
- Válvula de compuerta de cuchilla.
- Alimentador rotatorio.
- Hidratador de cal
- Separador de arenilla.
- Tornillo de descarga de arenilla.
- Tanque de mezcla de cal
- Bomba de transferencia de lechada de cal

Figura 3.2.1.2 Sistema de Preparación de Cal



La cal se entrega a la mina en forma de polvo en bolsas de aproximadamente una tonelada, transportadas en un camión desde el cual son vaciados con ayuda de una grúa en el silo de recepción y de allí es transferido neumáticamente hacia el silo de almacenamiento. El aire para transporte neumático es suministrado por compresoras que abastecen a toda la planta de operaciones.

La cal se descarga desde el silo de almacenamiento a una cámara de hidratación a una velocidad constante mediante un alimentador rotatorio y son controlados mediante un panel. En la cámara de hidratación la cal se combina con barren. El silo de almacenamiento de cal también está equipado con un activador que ayuda a suministrar un flujo de cal continuo y parejo desde el silo de almacenamiento hacia el alimentador rotatorio.

La cal y el barren se mezclan constante y vigorosamente mediante un agitador de aspas hasta convertirse en una pulpa de cal pesada con un 20 a un 25 por ciento de sólidos.

El agitador trabaja en forma independiente del resto de los componentes del sistema de hidratación y debe funcionar cada vez que la pulpa de cal esté presente en la cámara de hidratación para impedir que la cal se sedimente.

A medida que se agrega más cal y solución barren al hidratador y se produce la pulpa de lechada de cal, la pulpa fluye sobre un vertedero ubicado dentro del hidratador hacia el separador de arenilla. A medida que la pulpa ingresa al separador de arenilla, es dispersada y diluida por aspersores que rocían agua sobre el vertedero. Los aspersores también sirven para descomponer fragmentos más grandes de cal que pueden pasar sobre el vertedero. La arenilla de la pulpa se recoge en la parte inferior del separador de arenilla y se descarga mediante un alimentador de tornillo al interior del separador de arenilla. La arenilla está compuesta principalmente de impurezas, tales como sílice o cal que no reaccionó en el hidratador y se descarga en un recipiente para su eliminación. La pulpa de

lechada de cal se descarga desde el separador de arenilla a través de la descarga de la pulpa un tanque de almacenamiento. El tanque de almacenamiento está equipado con un agitador para impedir que la cal que está en la pulpa sedimente.

La lechada de cal es constantemente bombeada desde el tanque de almacenamiento de cal por una de las dos bombas de distribución de cal a través de un circuito de distribución que proporciona lechada de cal, según la demanda, al hooper. Una bomba de distribución está en servicio, mientras la otra está de reserva.

Todas las funciones de la unidad de hidratación de cal se controlan desde un sistema de control basado en el panel de control local (PLC).

b) Sistema de Mezcla de Floculante

El floculante es un polímero orgánico relativamente no tóxico. Respecto a la preparación del floculante utilizado se cuenta con un sistema de mezcla en el cual se añade el floculante que tiene como función aglomerar en el espesador las partículas pequeñas en partículas más grandes con la finalidad de aumentar la velocidad de sedimentación de las partículas.

El floculante en forma de polvo seco es entregado a la planta en depósitos de una tonelada y almacenado en un área seca. Los depósitos son bolsas que tienen un chute de descarga incorporado que se conecta a la tolva de alimentación del sistema de mezcla de floculante para proporcionar floculante al sistema. El floculante es higroscópico por lo que debe mantenerse muy seco hasta que se mezcle con agua.

Una de las peculiaridades del floculante es que tiene que ser activado con agua para que sea efectivo. La activación implica diluir el floculante en agua formando de solución al 0,05 por ciento, aproximadamente.

Un depósito de floculante se levanta sobre la tolva de alimentación del sistema floculante mediante una grúa. El chute de descarga del depósito se conecta a la entrada de la tolva de alimentación, del sistema de mezcla de floculante. Un alimentador de tornillo extrae el polvo de floculante desde la tolva de alimentación a un eyector a una velocidad controlada. El floculante en polvo disperso proveniente del eyector ingresa al mezclador Jetwet a través de una manguera antiestática especial. La manguera evita que la electricidad estática aglomere el polvo, bien disperso en la corriente de aire. Dentro del mezclador, el polvo pasa a través de un patrón de rociado de agua producido por boquillas de rociado de agua. Los rociadores mojan cada partícula en forma individual, después de lo cual el floculante es transportado al tanque de mezcla donde se disuelve totalmente en él. Un soplador de aire proporciona el flujo de aire necesario para que el eyector transporte el polvo de floculante a través del Jetwet y hacia el tanque de mezcla de floculante.

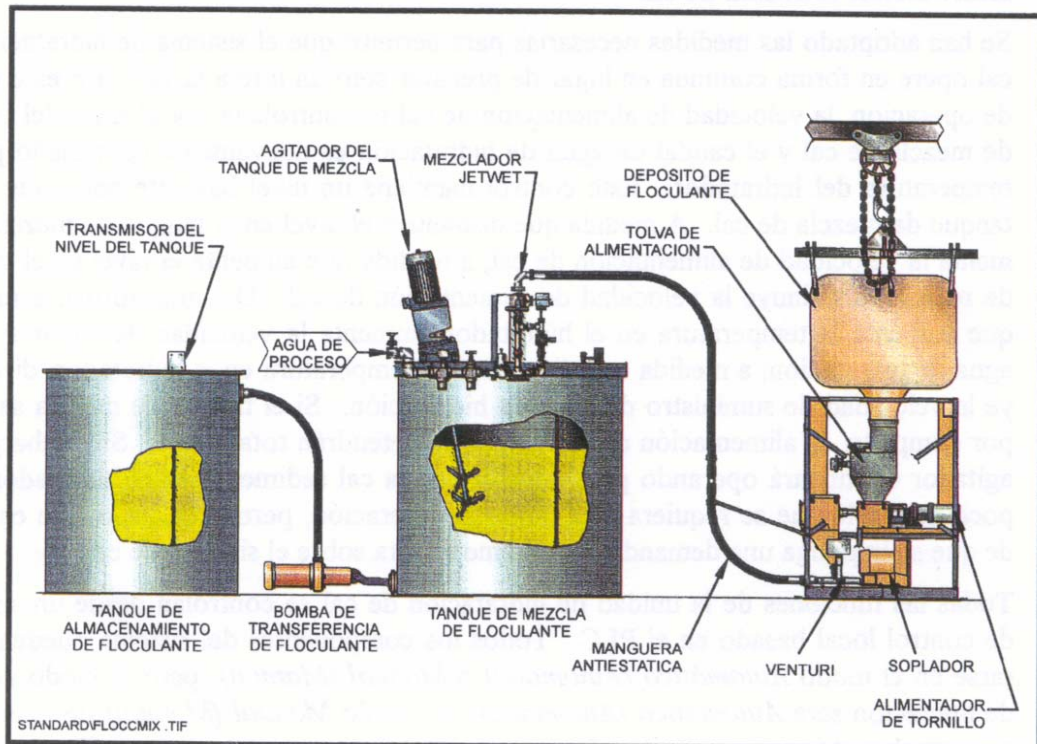
La activación del floculante se produce en el tanque de mezcla donde el floculante se diluye con agua hasta el 0,05 por ciento y se mezcla con un agitador por cerca de 30 minutos para que el floculante adquiera la forma física flocular.

Cuando en el tanque de almacenamiento de floculante se alcanza el nivel bajo y el lote de floculante ha terminado de mezclarse en el tanque de mezcla de floculante, la bomba de transferencia comienza a enviar floculante desde el tanque de mezcla hacia el tanque de almacenamiento. La bomba de transferencia sigue funcionando hasta que en el tanque de mezcla de floculante se active el interruptor de nivel bajo. Luego el sistema de mezcla de floculante es reseteado para mezclar otro lote de floculante.

El floculante es extraído del tanque de almacenamiento por la bomba de distribución de floculante y bombeado hacia el tanque № 4. Todas las funciones del sistema de mezcla de floculante son controladas automáticamente desde su propio panel de control local en el sistema de control distribuido (DCS) de la sala de control, también se activa una alarma en el sistema general para advertir al operador acerca del problema del sistema de mezcla de floculante.

En la figura 3.2.1.3 se muestra la disposición de los equipos utilizados en el sistema de mezcla de floculante:

Figura 3.2.1.3- Disposición General del Sistema de Mezcla de floculante



3.2.2 DETOXIFICACIÓN CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno como agente oxidante del sistema de destrucción en la mina trabajada fue utilizado desde el 2 001 llegándose a destruir en esta campaña un flujo promedio de 90 m³/h .

Por limitaciones en la capacidad de planta y debido del incremento de solución a destruir se realizaron modificaciones al circuito con las cuales se pudo llegar a un flujo de aproximadamente 180 m³/h, sin embargo este flujo aún no es suficiente en relación a los requerimientos.

En la última campaña de destrucción trabajada con peróxido de hidrógeno en el periodo del 13 de Noviembre del 2 006 al 21 de Febrero del 2 007, el valor de CN_{WAD} en la solución barren fue de aproximadamente 150 ppm y se trabajó aproximadamente con un 320 % en exceso de peróxido del estequiométrico, se utilizó adicionalmente cobre (II) como catalizador, el cual fue añadido a una concentración de 25 ppm (como sulfato de cobre pentahidratado). Durante el periodo de arranque de la planta se tuvieron problemas especialmente con el funcionamiento de la planta de adición de lechada de cal, la cual no permitió mantener el pH adecuado para que se produzca la reacción de detoxificación que debe estar por encima de un pH 11, esto ocasionó que se tuvieran consumos de sulfato de cobre mayores a los esperados, sin embargo finalmente en la descarga del espesador se obtuvieron valores menores a 0,2 ppm CN_{WAD} , la cual ingresó a la poza de Colección.

Es necesario considerar que la planta se operó durante toda la campaña de modo manual, es decir, no contó con equipos de dosificación, ni lazos de control de pH ni de adición de reactivos; regulándose el flujo de dosificación de reactivos en base al flujo de barren con el que se trabajaba ya que el CN_{WAD} era casi constante durante la campaña excepto cuando ingresaba un filtro prensa por lo que la adición de reactivos también tenía que ser incrementada en base a la concentración que presentaba el barren. Todos los cálculos fueron realizados en una hoja de cálculo, como se puede ver en la tabla 3.2.2.1:

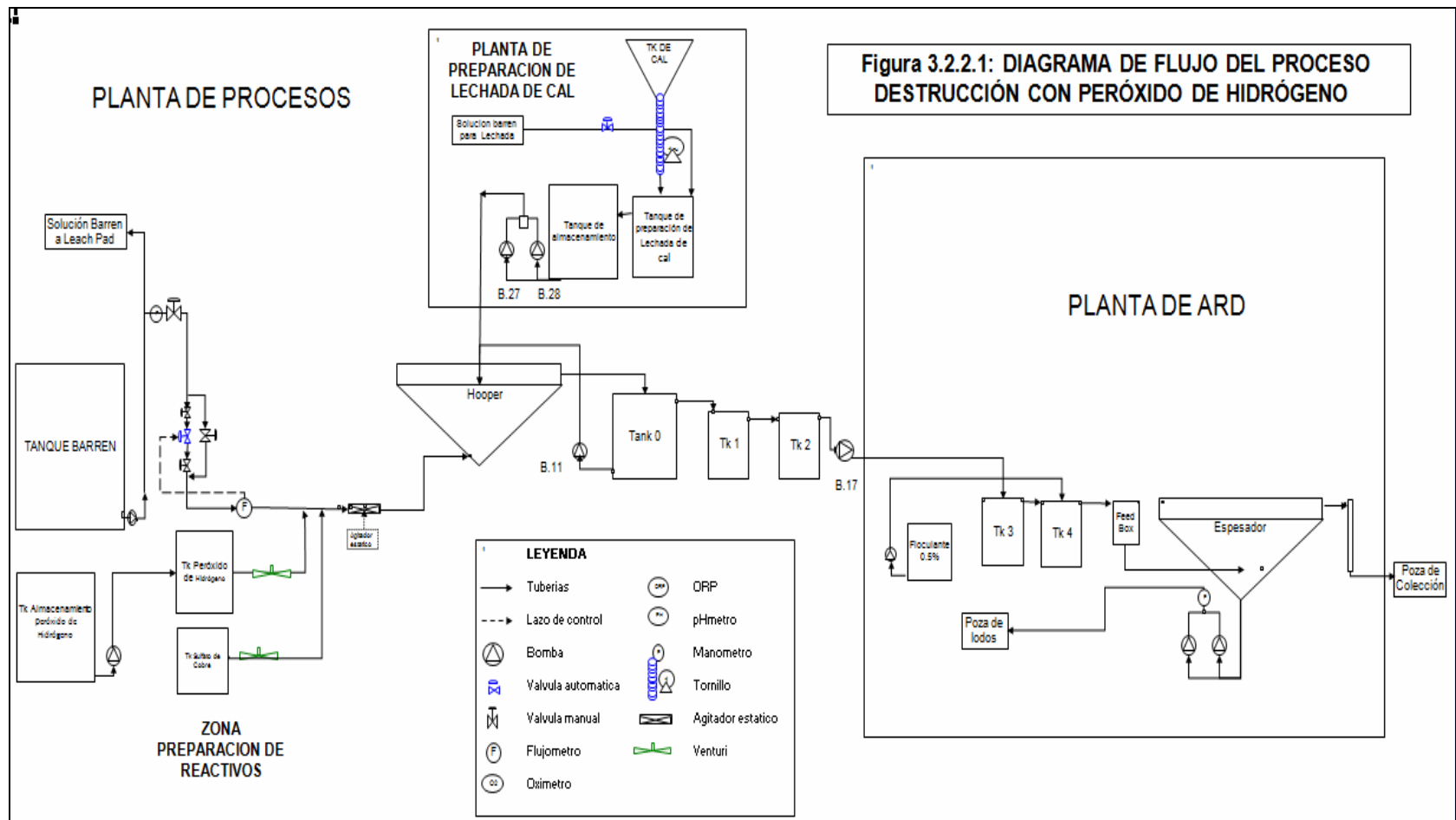


Tabla 3.2.2.1- Adición de Reactivos para el Sistema con Peróxido de Hidrógeno

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

| | | |
|---|----------|--------|
| CN _{WAD} | 150 | ppm |
| CN _{TOTAL (CALCULADO)} | 176 | ppm |
| Peso de H ₂ O ₂ al 48.5% Estequiometrico. | 475,81 | ppm |
| Exceso al 280% | 1 808,09 | ppm |
| Densidad H ₂ O ₂ al 48.5% | 1,19 | kg / L |
| Concentración Cu ⁺² | 20 | ppm |

| FLUJO DE DE BARREN | ADICION DE REACTIVOS | | |
|-----------------------|-------------------------|---------------|---|
| | H2O2 al 48.5% (L / min) | | CuSO ₄ .5H ₂ O al 25 % w/w mL / minuto |
| | Minimo 280% E | Maximo 370% E | |
| m ³ /h | | | |
| 40 | 1,013 | 1,253 | 211 |
| 45 | 1,140 | 1,409 | 237 |
| 50 | 1,266 | 1,566 | 263 |
| 55 | 1,393 | 1,723 | 290 |
| 60 | 1,519 | 1,879 | 316 |
| 65 | 1,646 | 2,036 | 342 |
| 70 | 1,773 | 2,192 | 369 |
| 75 | 1,899 | 2,349 | 395 |
| 80 | 2,026 | 2,506 | 421 |
| 85 | 2,152 | 2,662 | 448 |
| 90 | 2,279 | 2,819 | 474 |
| 95 | 2,406 | 2,975 | 500 |
| 100 | 2,532 | 3,132 | 527 |
| 105 | 2,659 | 3,289 | 553 |
| 110 | 2,786 | 3,445 | 579 |
| 115 | 2,912 | 3,602 | 606 |
| 120 | 3,039 | 3,759 | 632 |
| 125 | 3,165 | 3,915 | 658 |
| 130 | 3,292 | 4,072 | 685 |
| 135 | 3,419 | 4,228 | 711 |
| 145 | 3,672 | 4,542 | 764 |
| 150 | 3,799 | 4,698 | 790 |
| 155 | 3,925 | 4,855 | 816 |
| 160 | 4,052 | 5,011 | 843 |
| 165 | 4,178 | 5,168 | 869 |
| 170 | 4,305 | 5,325 | 895 |
| 175 | 4,432 | 5,481 | 922 |
| 180 | 4,558 | 5,638 | 948 |
| 185 | 4,685 | 5,794 | 974 |
| 190 | 4,811 | 5,951 | 1001 |

3.2.2.1 Circuito del Proceso de Detoxificación

El peróxido de hidrógeno al 50% es transportado mediante isotanques, donde la capacidad máxima es de 24 m³ cada uno. De ellos el reactivo es bombeado a un depósito de 2,5 m³ del que se extrae el reactivo mediante un sistema Venturi. Respecto al sulfato de cobre pentahidratado, este se compra en forma sólida, el cual es preparado al 25% en un tanque de 2 m³ que posee un agitador, agregando la cantidad necesaria de agua hasta los enrrases señalados en el tanque, lo mismo que la cantidad de sulfato a adicionar. Del tanque de almacenamiento se realiza la dosificación mediante un venturi, resaltándose que la preparación de sulfato de cobre debe realizarse con agitación intensa para asegurar que los cristales se disuelvan completamente para evitar que estos obstruyan posteriormente la línea de dosificación.

En la figura 3.2.2.1 se observa que el circuito se inicia con la dosificación de peróxido de hidrógeno y solución de sulfato de cobre pentahidratado en la línea de solución barren, donde el oxidante y el catalizador son añadidos mediante venturis. Los flujos fijados de peróxido son adicionados de acuerdo a los datos determinados previamente en la tabla 3.2.2.1 donde se observa que se añade un exceso de peróxido al 280% como mínimo, valor determinado en forma experimental.

La mezcla en la línea se realiza con ayuda de un mezclador estático situado en la tubería principal, después del cual la solución se descarga por la parte inferior al tanque hooper, en esta línea se encuentran el flujómetro y la válvula automática que controlan el flujo de destrucción desde el Cuarto de Control.

En la parte inferior del hooper, existe una mezcla de tres flujos: la solución de barren nueva, la solución de barren detoxificada que recircula del tanque N° 0 (Ver figura 3.2.1.1) con ayuda de una bomba y la solución de lechada de cal que se añade para elevar el pH por encima de 11.

Dicha mezcla pasa por rebose al tanque N° 0 del cual una parte es reciculada como ya se mencionó con ayuda de una bomba para de esta manera asegurar una mezcla homogénea ya que el hooper no presenta agitador y parte de la solución por rebose es enviada al tanque N° 1 en el cual ingresa por la parte superior.

Del tanque N° 1 se envía la solución detoxificada al tanque N° 2 por rebose para lo cual tiene una placa divisora que permite el ingreso de la solución detoxificada por la parte inferior asegurándonos dando un tiempo de residencia adicional para asegurar la reacción. El tanque N° 2 presenta la misma forma que el tanque N° 1 y también cuenta con agitador.

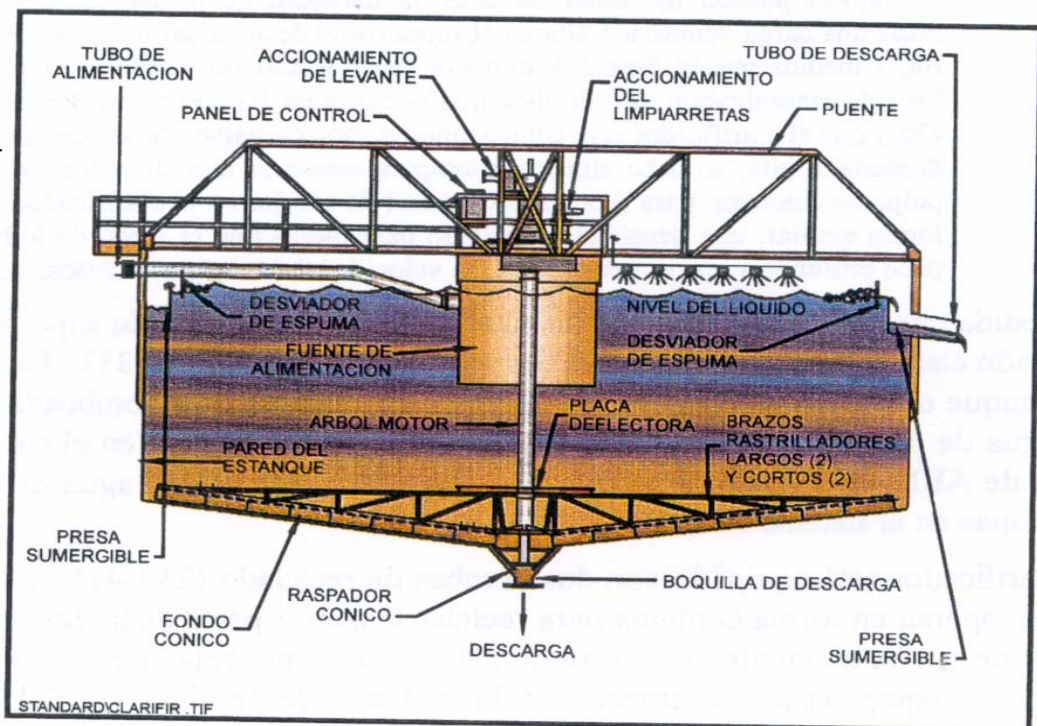
Desde el tanque N° 2 se envía la solución hacia la planta de Drenaje Acido de Roca (ARD) mediante una tubería de 8", utilizándose la bomba 17 para su transporte. La planta de ARD inicialmente fue diseñada para realizar, como su nombre lo indica, el acondicionamiento de la solución proveniente del drenaje ácido de rocas, pero como actualmente este tratamiento se realiza in situ debido a los flujos pequeños que se manejan, la planta ha sido aprovechada para incrementar el tiempo de residencia de la solución detoxificada y al mismo tiempo aprovechar el espesador para la separación de los lodos de la solución detoxificada.

En la planta de ARD se recibe la solución en el tanque N° 3, del cual por rebose se envía al tanque N° 4, en el cual se realiza la adición de 2 ppm de floculante al 0,05% y por rebose es transferido al tanque de mezcla y luego se descarga por gravedad dentro del espesador de 15,24 m de diámetro. En el espesador las partículas sólidas aglomeradas en la solución sedimentan para proporcionar una solución clara que descargará dentro de la poza de colección. (Véase la Figura 3.2.2.1, que ilustra un espesador convencional).

El espesador es un tanque circular que contiene un mecanismo de rastras de movimiento lento, en el cual la pulpa de alimentación entra al centro del pozo de alimentación del espesador. El pozo de alimentación canaliza la alimentación muy profunda dentro del espesador. A medida que la alimentación sale del pozo de

alimentación, se desparrama cubriendo toda el área del tanque. Los sólidos sedimentan y forman un lecho de lodo en el fondo del tanque del espesador, mientras el agua sube hasta la parte superior del espesador y fluye por un vertedero.

Figura 3.2.2.1- Espesador Convencional



Los brazos de la rastra alrededor del centro del espesador arrastran la parte inferior del lecho de lodo hacia un cono de descarga ubicado al centro del espesador. Las rastras están equipadas con muchos arados que están montados a las rastras y dirigidos en forma angular hacia el centro del espesador para proporcionar la acción de barrido necesario a medida que los brazos de la rastra rotan alrededor del centro del espesador. El movimiento de las rastras en el lecho de lodo rompe los coloides (sólidos finamente suspendidos) y bolsas de agua lo que compacta el lecho de lodo.

También hay dos conjuntos de bombas de descarga, las cuales trabajan en serie para enviar lodo hacia la poza de eliminación de lodo. Este bombeo se realiza en forma intermitente. Las bombas de descarga transfieren los sólidos del fondo del

espesador a una de las dos pozas de eliminación de lodo. Mientras se usa una poza, se permite que la otra se seque y limpie.

3.2.2.2 Procedimiento de Operación

El sistema explicado permitió operar como se mencionó anteriormente hasta un flujo máximo promedio de $180 \text{ m}^3/\text{h}$, registrándose por guardia tanto los valores de pH y CN_{WAD} obtenidos en los muestreos realizados, generalmente, cada hora ya que si se tenía la planta en forma estable estos muestreos podían extenderse a intervalos de 2 horas. Los puntos para tomar las muestras son:

- P1: Rebose del hooper
- P2: Rebose del tanque № 2
- P3: Rebose del tanque № 4
- P4: Solución dirigida a la poza de Colección

a) Acciones Preliminares.

- Análisis de la solución barren por CN_{WAD} , metales (Cu, Fe, Zn) y medición del pH para poder determinar en función del flujo de tratamiento, la dosificación de H_2O_2 y de Cu^{+2} necesaria para poder llegar a los límites permisibles exigidos por el MEM.
- Uso del Cu^{+2} (en forma de solución al 25% del sulfato de cobre pentahidratado) en dosis de 25 ppm.

b) Inspección Pre-Operacional.

- Inspeccionar las válvulas de alimentación al hooper del circuito de detoxificación, de modo tal que la alimentación de barren se encuentre bajo el control de la válvula automática. (Coordinar con el operador del Cuarto de Control el flujo de tratamiento.)
- Revisar la línea de lechada de cal y verificar que el hidratador de cal esté funcionando, ya que podría no darse abasto el sistema de cal si es que desde

ese momento se iniciará la preparación de lechada de cal. Iniciar el proceso de detoxificación sólo si se tiene como mínimo un 50% de nivel en el tanque de lechada de cal, asimismo asegurarse que las bombas de adición se encuentren operativas.

- Verificar que el isotanque de peróxido de hidrógeno cuente con stock suficiente como para detoxificar el volumen que se desea tratar, además de verificar que la bomba de suministro de peróxido al tanque de almacenamiento esté operativa, iniciándose con el tanque lleno.
- Durante la operación se deberá verificar que el tanque de peróxido mantenga un nivel de 50% a 75% de reactivo; se deberá suministrar peróxido periódicamente desde el isotanque .
- Verificar que se cuenta con solución de sulfato de cobre al 25%. Esta solución se prepara adicionando 10 bolsas de 25 kg de sulfato de cobre al 98% por cada 750 L de agua en el tanque de sulfato. (No preparar esta solución con solución barren ya que la sal de sulfato de cobre es ácida y generaría HCN).
- Verificar que la válvula de suministro de agua de procesos hacia la planta de ARD esté abierta.
- Comunicar al operador del Cuarto de Control.
- Abrir la válvula de agua de proceso hacia el sistema de preparación de floculante.
- Ir a la planta de ARD y verificar que el equipo de preparación de floculante esté operativo y con tanque de almacenamiento lleno.
- Verificar que la válvula en ARD de la línea del tanque N° 2 que va al tanque N° 3 se encuentre abierta.
- Abrir la válvula del rebose del espesador hacia la poza de Colección.
- Verificar que el rastrillo del espesador esté funcionando.
- Inspeccionar el suministro de agua de servicio para los sellos de las bombas de lodos del espesador.

c) Procedimiento de Operación

- Una vez determinado el flujo de tratamiento a detoxificar de Solución barren, se definen las dosificaciones del peróxido de hidrógeno y el sulfato de cobre a adicionar según la tabla 3.2.2.1.
- Simultáneamente se abren las válvulas para la dosificación de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre, los cuales ingresan directamente a la línea con ayuda de venturis, controlándose el flujo mediante la regulación de la válvula y la medición se realiza en forma manual con cronómetro y probeta.
- Se prende la bomba del hidróxido de cal.
- Se abre la válvula para el ingreso de solución barren verificándose el flujo en el flujómetro colocado en línea comunicando al operador del cuarto de control el inicio de la operación.
- Cuando la solución llegue al tanque № 4 se enciende la bomba dosificadora de floculante a razón de 10 Hz para 100 m³/h de solución de detoxificación y a 20 Hz para flujo de 200 m³/h; el floculante debe ser preparado a una concentración de 0,5 % bajo estas consideraciones la dosificación de floculante es de 2 ppm aproximadamente.
- Cuando la solución de detoxificación comienza a llenar el Tanque № 0, muestrear el hooper y recircular la solución cuando este cuente con un nivel mínimo de 50% y a medida que los tanques se llenen ir controlando los niveles de CN_{WAD} en los siguientes puntos: Rebose del tanque № 2, rebose del tanque № 4 y salida del espesador.
- El resultado de los análisis se deben registrar en un formato (Véase la Tabla 3.2.2.2 “Control de Detoxificación de Cianuro”), así como el flujo detoxificado y el pH.
- Si los valores de CN_{WAD} empezaran a subir en el efluente por encima del valor exigido por el MEM, se debe bajar el flujo de inmediato, verificar si el pH y las dosis de alimentación de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre son correctas.
- Un modo visual de que está ocurriendo la reacción, es que la solución del tanque № 2 siempre esté de color verde oscuro, si se vuelve amarillenta o

marrón significa que la cinética de la reacción ha disminuido y/o la dosificación de reactivo no es la correcta, una medida correctiva rápida es adicionar un golpe de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre en el tanque № 2 hasta que la solución se muestre de color verde.

- Monitorear el sistema a intervalos de 1 hora (análisis del CN_{WAD}).
- Cuando se inicia un ciclo de destrucción, la dosis de peróxido de hidrógeno debe ser más alta, hasta que sea estable luego dosificar de acuerdo a los valores de la tabla 3.2.2.1.
- Realizar el bombeo de lodos una vez por guardia durante una hora, verificando que la válvula existente en la poza de lodos este abierta, direccionar los lodos solo a la poza de lodos № 2. El ciclo de bombeo de lodos concluye cuando la pulpa se muestra menos densa, previamente, abrir la válvula de agua de proceso para los sellos de la bomba de lodos y de dilución de los lodos en sí, encender las cuatro bombas juntas. Realizar una inspección visual para constatar que los lodos estén llegando a la poza de lodos.
- Una vez finalizado el bombeo de lodos apagar las bombas y cerrar las válvulas de agua de proceso hacia los sellos y dilución.
- Si se parara el proceso de detoxificación dejar todo el circuito en su estado inicial, lo último que se debe cerrar es el rebose del espesador.

Tabla 3.2.2.2 Reporte para el Control de la Detoxificación del Cianuro

| DESTRUCCION DE CIANURO | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|------------|---|-------------------------------|-------------------|--------|-------------|-------------|------------|-------------------------|-------------|-------------|------------|
| FECHA : | | 03-ene-07 | | | | | | | | | | |
| TURNO: | | B | | | | | | | | | | |
| OPERADOR: | | Fernando Salazar/Hector Lazaro/Jesus Polo | | | | | | | | | | |
| Fecha | HORA | FLUJO DE BARREN | HOOPER | | pH | | | | CN _{WAD} (ppm) | | | |
| | | | H ₂ O ₂ | CuSO ₄ | Hooper | Rebose TK-2 | Rebose TK-4 | Collection | Hooper | Rebose TK-2 | Rebose TK-4 | Collection |
| | | | mL/min | mL/min | P-1 | P-2 | P-3 | P-4 | P-1 | P-2 | P-3 | P-4 |
| 03-ene-07 | 19:30 | 185 | 7 000 | 900 | 11.67 | 11.97 | 12.01 | 11.89 | 0.1822 | 0.1848 | 0.1909 | 0.1827 |
| 03-ene-07 | 20:30 | 184 | 7 000 | 900 | 11.72 | 11.98 | 11.99 | 11.88 | 0.2311 | 0.2445 | 0.1260 | 0.1625 |
| 03-ene-07 | 21:30 | 182 | 6 000 | 900 | 11.73 | 11.97 | 12.00 | 11.89 | 0.1527 | 0.2160 | 0.1633 | 0.1570 |
| 03-ene-07 | 22:30 | 180 | 6 000 | 800 | | | | | | | | |
| 03-ene-07 | 23:30 | 180 | 6 000 | 800 | 11.77 | 11.85 | 12.05 | 12.00 | 2.4707 | 0.2630 | 0.1251 | 0.1007 |
| 04-ene-07 | 00:30 | 180 | 7 000 | 800 | 11.80 | 11.97 | | | 4.4714 | 0.1965 | | |
| 04-ene-07 | 01:30 | 180 | 7 000 | 800 | 11.80 | 12.00 | 12.07 | 12.03 | 0.1406 | 0.2057 | 0.1667 | 0.1183 |
| 04-ene-07 | 02:30 | 181 | 6 000 | 800 | 11.83 | 12.04 | | | 0.2322 | 0.2260 | | |
| 04-ene-07 | 03:30 | 185 | 6 000 | 800 | | | | | | | | |
| 04-ene-07 | 04:30 | 190 | 6 000 | 800 | 11.86 | 12.03 | 12.09 | 12.04 | 4.765 | 0.2297 | 0.1666 | 0.1240 |
| 04-ene-07 | 05:30 | 190 | 6 000 | 700 | 12.01 | 12.02 | | | | | | |
| 04-ene-07 | 06:30 | 183 | 7 000 | 700 | 12.02 | 12.08 | 12.07 | 12.09 | 0.2216 | 0.1849 | | |
| | Flujometro | 183 | <i>m³·h</i> | | | | | | Composito CN Wad | | | 0,1064 |

d) Resultados

A continuación, en la tabla 3.2.2.3 se muestra los resultados por guardia obtenidos en la campaña de destrucción con Peróxido de Hidrógeno en la temporada de Enero Febrero 2007.

Tabla 3.2.2.3 Volumen Detoxificado y análisis de CN_{WAD} por guardia en Enero-Febrero 2007

| FECHA | TURNO | Volumen detoxificado (m ³) | CN _{WAD} al collection pond (ppm) | FECHA | TURNO | Volumen detoxificado (m ³) | CN _{WAD} al collection pond (ppm) |
|----------------|-------|--|--|-----------|-------|--|--|
| 1-3 Ene 2007 | A y B | 14 046 | 0,194 | 01-feb-07 | A | 2 801 | 0,066 |
| 4-6 Ene 2007 | A y B | 13 064 | 0,089 | 01-feb-07 | B | 2 878 | 0,155 |
| 7-9 Ene 2007 | A y B | 14 994 | 0,088 | 02-feb-07 | A | 2 731 | 0,070 |
| 10-12 Ene 2007 | A y B | 16 621 | 0,087 | 02-feb-07 | B | 2 526 | 0,147 |
| 13-16 Ene 2007 | A y B | 12 199 | 0,197 | 03-feb-07 | A | 2 178 | 0,070 |
| 23-ene-07 | A | 743 | 0,148 | 03-feb-07 | B | 1 360 | 0,072 |
| 23-ene-07 | B | 2 683 | 0,160 | 04-feb-07 | A | 2 119 | 0,052 |
| 24-ene-07 | A | 2 780 | 0,183 | 04-feb-07 | B | 2 285 | 0,082 |
| 24-ene-07 | B | 2 886 | 0,190 | 05-feb-07 | A | 2 304 | 0,111 |
| 25-ene-07 | A | 2 521 | 0,178 | 05-feb-07 | B | 2 136 | 0,077 |
| 25-ene-07 | B | 2 144 | 0,101 | 06-feb-07 | A | 2 636 | 0,105 |
| 26-ene-07 | A | 2 550 | 0,100 | 06-feb-07 | B | 2 | 0,105 |
| 26-ene-07 | B | 2 687 | 0,058 | 09-feb-07 | A | 1 910 | 0,200 |
| 27-ene-07 | A | 3 005 | 0,063 | 09-feb-07 | B | 3 | 0,200 |
| 27-ene-07 | B | 2 726 | 0,129 | | | | |
| 28-ene-07 | A | 2 730 | 0,080 | | | | |
| 28-ene-07 | B | 2 714 | 0,068 | | | | |
| 29-ene-07 | A | 2 780 | 0,069 | | | | |
| 29-ene-07 | B | 3 012 | 0,075 | | | | |
| 30-ene-07 | A | 2 709 | 0,157 | | | | |
| 30-ene-07 | B | 2 943 | 0,110 | | | | |
| 31-ene-07 | A | 2 729 | 0,088 | | | | |
| 31-ene-07 | B | 2 533 | 0,079 | | | | |

3.2.3 – DETOXIFICACION CON BISULFITO DE SODIO

De las pruebas realizadas en laboratorio se determinó que la cinética del método INCO es mayor que la del peróxido razón por la cual el flujo a utilizar puede ser mayor pudiéndose alcanzar hasta 400 m³/h y así poder compensar los desbalances de agua generados durante la temporada de lluvia. De lo trabajado en planta se concluye que el peróxido de hidrógeno debe contar con un tiempo de residencia

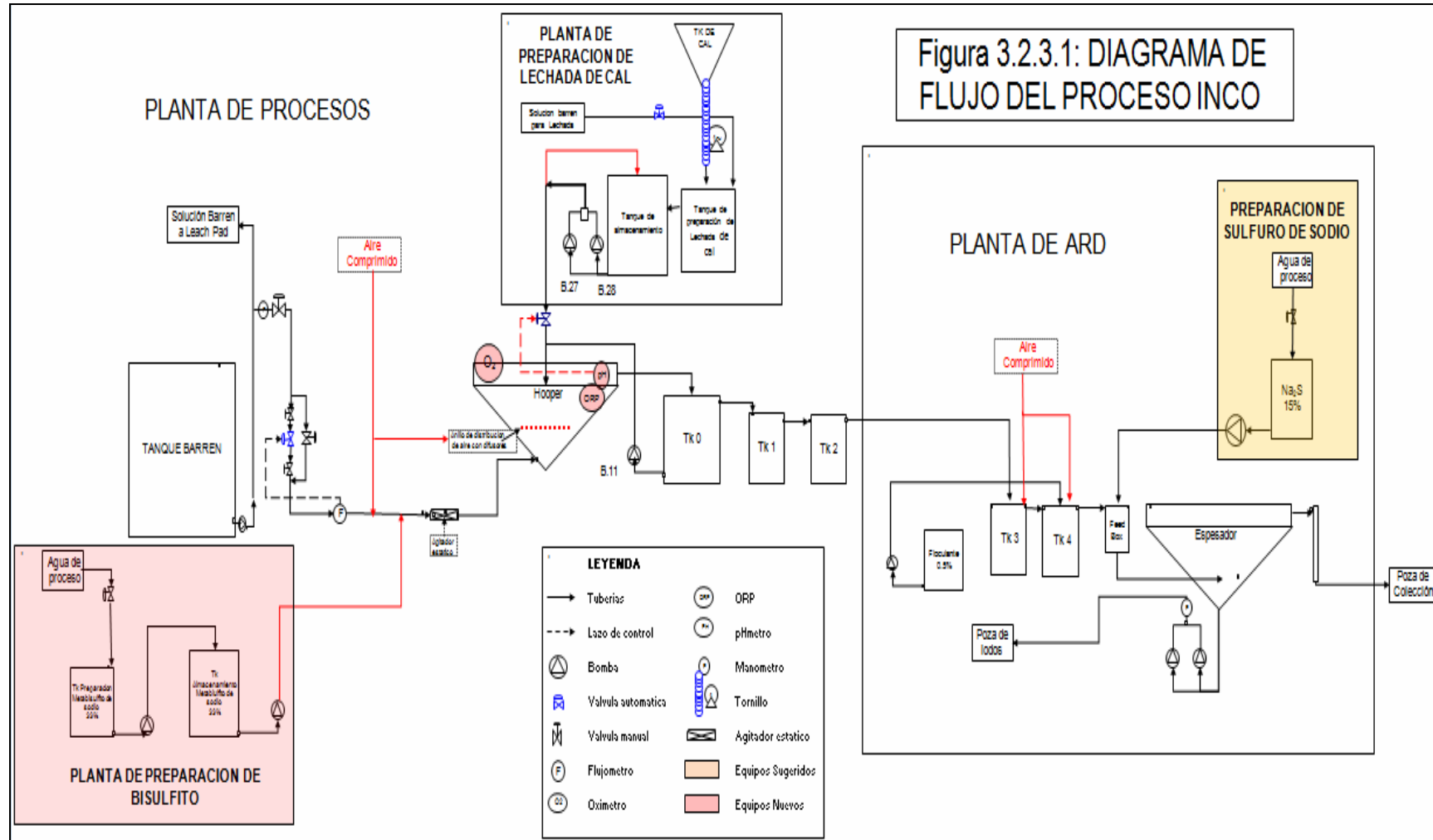
mínimo de 12 h para poder garantizar un 0,2 ppm de CN_{WAD} , mas de lo obtenido experimentalmente con el método INCO el tiempo de residencia requerido es solo de 1h, esto se debe a condiciones óptimas que deben ser trasladadas a planta siendo las principales la aireación y el control del pH en un rango estricto.

Esta variación de proceso reflejaría una reducción en los costos de destrucción no solo por el incremento en el flujo lo que disminuye los costos fijos de operación, sino también por la eliminación del cobre como catalizador y un menor consumo de cal.

Para poder conseguir las condiciones óptimas en planta se planteó realizar modificaciones en el circuito, añadiendo una pequeña área para la preparación y almacenamiento del reactivo así como extender líneas de aire al tanque principal y colocar válvulas automáticas para el control del pH. Muchas de estas modificaciones se realizaron reciclando equipos y tanques que estaban fuera de operación, adicionalmente se consideró el pintado de los tanques del circuito ya que la mayoría de ellos presentaban áreas corroídas. Los equipos principales y tanques requeridos en el proceso se indican a continuación, y son mostrados en la figura 3.2.3.1:

- Tanque de preparación 15 m³ de acero inoxidable.
- Tanque de almacenamiento 38 m³ de fibra de vidrio.
- Sistema de agitación para la preparación del reactivo de 10 HP.
- Bomba de transferencia de 1 HP.
- Bomba de dosificación del reactivo 2 HP.
- Tuberías y accesorios para conexiones.
- pHmetro
- Oxímetro
- Difusores de aire
- Zona de almacenamiento de big bag de bisulfito

Los 5 primeros se encontrarán en la planta de preparación de bisulfito de sodio, respecto a los demás equipos y tanques, todos ellos serán ubicados en diferentes puntos de la planta de destrucción con bisulfito de sodio.



Los parámetros para el método INCO son:

R: 5 kg SO₂/kg CN_{WAD}

pH : 9,5

O₂: Superior a 4 ppm

Para el arranque de las pruebas a nivel industrial se trabajó con la planta adaptada a un 70% de lo planteado ya que por estar el nivel de la poza Caisson en su nivel crítico era necesario empezar la campaña de destrucción (de no ser así el rebose de esta poza contaminaría distintas zonas tanto dentro como fuera de la propiedad). La planta contaba con mangueras resistentes a ácidos cuando en su lugar deberían usarse tuberías de acero inoxidable, resaltándose que solo se contó con una válvula automática para el control de la cal, la cual controlaba el pH del rebose del hooper quedando la restante automatización suspendida. (Véase Figura 3.2.3.1).

El arranque de planta se inicia con un flujo pequeño de 70 m³/h aproximadamente y con exceso de reactivo de 50% hasta estabilizar planta, después de lo cual se realizará la dosificación según los datos de la Tabla 3.2.3.1 (donde se consigna la dosificación de cobre en caso de ser necesaria en planta), y se debe incrementar el flujo de destrucción gradualmente para no desestabilizar el sistema, considerándose que la dosificación de cal va ir disminuyendo a medida que se vaya corrigiendo el exceso de reactivo, ya que el exceso inicial proporciona un medio más ácido.

De igual forma el exceso de SO₂ consume el aire inicial proporcionado, tal es así que si se efectúa desmesuradamente, en lugar de brindar algún beneficio, sólo implicaría gasto de reactivos sin destrucción alguna ya que la aireación es considerada el reactivo limitante de la reacción.

Tabla 3.2.3.1- Tabla de Adición de Reactivos para el Método INCO

| CONSIDERACIONES PRELIMINARES | | | |
|---|---|--------------------|--|
| Nombre del Reactivo | Metabisulfito de sodio | Bisulfito de Sodio | |
| Fórmula Química | Na ₂ S ₂ O ₅ | NaHSO ₃ | |
| ppm CN _{WAD} | 150 | | |
| masa SO ₂ /masa CN _{WAD} | 5 | | |
| Peso Molecular SO ₂ | 64 | | |
| Peso Molecular Reactivo | 190,05 | 104,02 | |
| Preparacion del Reactivo a | 33% | 33% | |
| Preparacion del CuSO ₄ .5 H ₂ O | 30% | | |
| Cu ⁺² ppm | 25 | | |

| FLUJO DE DE SOLUCION BARREN | ADICION DE REACTIVOS | | |
|--------------------------------|---|--------------------|--------------------------------------|
| | Reactivo al x% m ³ / h | | CuSO ₄ .5H ₂ O |
| m ³ /h | Na ₂ S ₂ O ₅ | NaHSO ₃ | mL / min |
| 50 | 0,17 | 0,18 | 273 |
| 75 | 0,25 | 0,28 | 409 |
| 100 | 0,34 | 0,37 | 545 |
| 125 | 0,42 | 0,46 | 682 |
| 150 | 0,51 | 0,55 | 818 |
| 175 | 0,59 | 0,65 | 954 |
| 200 | 0,67 | 0,74 | 1 090 |
| 225 | 0,76 | 0,83 | 1 227 |
| 250 | 0,84 | 0,92 | 1 363 |
| 275 | 0,93 | 1,02 | 1 500 |
| 300 | 1,01 | 1,11 | 1 636 |
| 325 | 1,10 | 1,20 | 1 773 |
| 350 | 1,18 | 1,29 | 1 909 |
| 375 | 1,27 | 1,39 | 2 045 |
| 400 | 1,35 | 1,48 | 2 182 |
| 425 | 1,43 | 1,57 | 2 318 |
| 450 | 1,52 | 1,66 | 2 454 |
| 475 | 1,60 | 1,75 | 2 591 |
| 500 | 1,69 | 1,85 | 2 727 |

3.2.3.1 Circuito del Proceso de Detoxificación

El bisulfito de sodio sólido es transportado en bolsas de 1 t, utilizándose para su preparación 4 bolsas con 12 m³ de agua de procesos agitándose el sistema durante 10 min como mínimo para asegurar la disolución completa del reactivo, luego es trasvasado desde el tanque de preparación al tanque de almacenamiento mediante una bomba centrífuga. La dosificación del reactivo a la línea principal barren se realiza con una bomba de tornillo, contando en la línea de dosificación con un flujómetro. También se cuenta con un tanque provisional para la preparación de sulfato de cobre, el cual tiene instalado un sistema de agitación y bombeo, unido a la línea principal en caso de ser necesario.

Para la adición de solución barren se ha extraído una línea provisional de la solución que va dirigida al pad, contando con una válvula manual para controlar el flujo a destruir, de igual forma que en el sistema anterior la mezcla en la línea principal se realiza con el mezclador estático, después de la cual a unos metros se encuentra el flujómetro, ingresando la solución por la parte inferior del hooper, la cual tiene dos puntos de aireación, realizándose en él la mezcla de tres flujos: solución de barren nueva, solución de barren detoxificado que recircula del tanque 0 con ayuda de una bomba y solución de lechada de cal añadida para elevar el pH entre 9,3 y 9,6.. En la línea de ingreso de la cal hay una válvula automática conectada al pHmetro, para el ajuste de su apertura que permite un mejor control del pH (lazo de control de retroalimentación, ya que el pHmetro se encuentra situado en el rebose del hooper).

Al igual que ocurre con el peróxido, la mezcla pasa por rebose al tanque 0, del cual una parte es recirculada con una bomba y la otra parte de la solución es enviada por rebose al tanque 1 al que ingresa por la parte superior. Del tanque 1 por rebose se envía la solución detoxificada al tanque 2 y de este por gravedad a la planta de Drenaje Acido de Roca (ARD) mediante una tubería de 8".

En la planta de ARD se recibe la solución en el tanque 3 y por rebose lo envía al tanque 4, donde se realiza la adición de floculante al 0,05% a razón de aproximadamente 2 ppm y por rebose es transferido al tanque de mezcla y luego

se descarga por gravedad dentro del espesador de 15,24 m de diámetro. El espesador, como ya se mencionó, con su sistema de rastrillos permite aclarar la solución, enviándose por rebose la solución limpia a la poza de colección y los lodos con la ayuda de las bombas a la poza de lodos.

3.2.3.2 Procedimiento de Operación

Similar al sistema anterior se llevo registros de la operación, anotándose por guardia tanto los valores de pH y CN_{WAD} obtenidos en los muestreos realizados, por lo general, cada hora ya que si se tenía la planta en forma estable estos muestreos podían extenderse hasta 2 horas. Los puntos de muestreo fueron:

P1: Rebose del hooper

P2: Salida del tanque 2

P3: Rebose del tanque 4.

P4: Solución dirigida a la poza de Colección.

a) Acciones Preliminares.

- Analizar la solución barren por CN_{WAD} y medir pH para poder determinar en función del flujo de tratamiento la dosificación de bisulfito de sodio necesaria para poder llegar a los límites permisibles exigidos por el MEM.

b) Inspección Pre - Operacional

- Inspeccionar las válvulas de alimentación al hooper del circuito de detoxificación.
- Revisar la línea de lechada de cal y verificar que el hidratador de cal esté funcionando, ya que no podría darse abasto el sistema de cal, si es que en ese momento se iniciará la preparación de lechada de cal. Iniciar el proceso de detoxificación sólo si se tiene como mínimo un 50% de nivel en el tanque de lechada de cal, asimismo asegurarse que las bombas de adición se encuentren operativas.

- Verificar que el tanque de almacenamiento cuente con stock suficiente como para detoxificar el volumen que se desea tratar, además de verificar que la bomba de dosificación se encuentre operativa, iniciándose con el tanque lleno.
- Cerciorarse que la válvula que se encuentra entre el tanque de almacenamiento y la bomba de dosificación se encuentre abierta.
- Durante la operación se deberá verificar que el tanque de almacenamiento no debe contar con un nivel menor de 40% (altura libre del tanque: 4,5 m), de lo contrario en forma rápida debe prepararse solución de bisulfito al 33% (Véase el ítem 3.2.3.3 Preparación de bisulfito de sodio).
- Verificar que la válvula de suministro de agua de procesos hacia la planta de ARD esté abierta.
- Comunicar al operador del Cuarto de Control, ya que afectará su flujo que va dirigido al pad.
- Verificar que las compresoras y el pulmón de aire estén operativas, para asegurar el ingreso de aire por la parte inferior del hooper, ya que adicionalmente este suministra aire a toda la planta de procesos.
- Abrir la válvula de agua de proceso hacia el sistema de preparación de floculante.
- Verificar en la planta de ARD que el equipo de preparación de floculante esté operativo y con tanque de almacenamiento lleno.
- Verificar que la válvula en ARD de la línea del tanque 2 que va al tanque 3 se encuentre abierta.
- Abrir la válvula del rebose del espesador hacia la poza de Colección.
- Verificar que el rastrillo del espesador esté funcionando.
- Inspeccionar el suministro de agua de servicio para los sellos de las bombas de lodos del espesador.

c) Procedimiento de Operación

- Abrir las válvulas de ingreso de aire situadas en la parte inferior del hooper.

- Una vez determinado el flujo de tratamiento a detoxificar de Solución barren, se definen la dosificación de bisulfito de sodio a adicionar según lo indicado en la tabla 3.2.3.1.
- Se dosifica el bisulfito con la ayuda de la bomba de tornillo ingresando directamente a la línea, controlándose el flujo mediante el variador de la bomba y con ayuda del flujómetro.
 - Se arranca la bomba del hidróxido de calcio.
 - Se abre la válvula para el ingreso de solución barren verificándose el flujo en el flujómetro colocado en línea comunicando al operador del cuarto de control el inicio de la operación.
 - Cuando la solución llega al tanque 4 se enciende la bomba dosificadora de floculante a razón de 10 hz para 100 m³/h de solución de detoxificación y a 30 hz para flujo de 300 m³/h; la dosificación con floculante al 0,5 % es de aproximadamente de 2 ppm.
 - Cuando la solución de detoxificación comienza a llenar el Tanque 0, muestrear el hooper y recircular la solución cuando este tenga un nivel mínimo de 50% y a medida que los tanques se van llenando se deben controlar los niveles de CN_{WAD} en los siguientes puntos: Rebose del tanque 2, rebose del tanque 4 y salida del espesador.
 - El resultado de los análisis se deben registrar en un formato (Véase la tabla 3.2.3.2:“Control de Detoxificación de Cianuro”) así como el flujo detoxificado y el pH.
 - Si los valores de CN_{WAD} empezaran a subir en el efluente por encima del valor exigido por el MEM, se debe bajar el flujo de inmediato, verificar si el pH y las dosis de alimentación de bisulfito son correctas.
 - Un modo visual de que está ocurriendo la reacción, es que la solución del hooper siempre esté de color verdosa, si se vuelve amarillenta o marrón significa que la cinética de la reacción ha disminuido y/o la dosificación de reactivo no es la correcta, una medida correctiva es detener la adición de barren y reactivos, recirculando la solución hasta que la solución se vuelva

de color verde,(la recirculación ayuda a la oxigenación del circuito y permite que la cinética se recupere para poder volver a iniciar el proceso).

- Monitorear el sistema a intervalos de 1 hora (análisis del CN_{WAD}), en caso de que la planta se encuentre estable puede prolongarse los intervalos de muestreo.
- Cuando se inicia un ciclo de destrucción, la dosis de bisulfito de sodio debe añadirse en exceso (en un 50%) y con un flujo de destrucción bajo ($70 \text{ m}^3/\text{h}$), hasta que sea estable luego dosificar de acuerdo a los datos de la Tabla 3.2.3.1.
- Realizar el bombeo de lodos una vez por guardia durante una hora, verificando que la válvula existente en la poza de lodos este abierta. Direccionar los lodos solo a la poza de lodos N° 2. El ciclo de bombeo de lodos concluye cuando la pulpa se muestra menos densa, previamente, abrir la válvula de agua de proceso para los sellos de la bomba de lodos y de dilución de los lodos en sí, encender las cuatro bombas juntas. Realizar una inspección visual para constatar que los lodos estén llegando a la poza de lodos.
- Una vez finalizado el bombeo de lodos apagar las bombas y cerrar las válvulas de agua de proceso hacia los sellos y dilución.
- Si se detuviese el proceso de detoxificación dejar todo el circuito en su estado inicial, lo último que se debe cerrar es el rebose del espesador.

Preparación de bisulfito de sodio

a) Acciones Preliminares.

- Verificar el nivel del tanque de almacenamiento de solución de bisulfito de Sodio, en caso este sea inferior al 40%, se deberá proceder a preparar el reactivo.
- Verificar el correcto funcionamiento del agitador del tanque de preparación y la bomba de transferencia de solución de bisulfito de Sodio del tanque de preparación al tanque de almacenamiento.

- Cerrar la válvula ubicada antes de la bomba de transferencia de solución de bisulfito de sodio del tanque de preparación hacia el tanque de almacenamiento.
- Verificar el correcto funcionamiento de la bomba de sumidero.
- Solicitar al OMC u OCR el préstamo de montacargas para el traslado de 4 big bags de bisulfito de sodio sólido hacia la zona de preparación.

b) Preparación de Bisulfito de sodio

- Esta tarea la realizarán 02 personas, la primera ubicada en la parte inferior que fijará las bolsas a la grúa de izaje y la segunda se ubicará en la plataforma de la parte superior del tanque de preparación, la cual operará la grúa de izaje y cortará los big bag de bisulfito de sodio sólido.
- Fijar las orejas del big bag a la grúa de izamiento, levantarlo y trasladarlo hacia la tolva ubicada en la parte superior del tanque de preparación.
- El operador ubicado en la parte inferior procederá a encender el agitador del tanque de preparación de bisulfito de sodio.
- Cortar los big bag por la parte inferior.
- Lavar las bolsas con agua de proceso. El agua procedente del lavado de las bolsas se bombeará al tanque de preparación de bisulfito de sodio empleando la bomba de sumidero.
- Enrazar el tanque de preparación hasta 80%.
- Dejar agitando la solución por un tiempo mínimo de 10 minutos.
- Terminada la agitación, proceder a la transferencia de la solución del tanque de preparación hacia el tanque de almacenamiento apagando el agitador del tanque de preparación.
- Abrir la válvula ubicada antes de la bomba de transferencia de solución de bisulfito de sodio.
- Encender la bomba de transferencia.
- Concluido el bombeo de solución se apagará la bomba de transferencia y se cerrará seguidamente la válvula ubicada anteriormente a esta.

Tabla 3.2.3.2 Reporte para el Control de la Detoxificación del Cianuro con bisulfito de sodio

| DESTRUCCION DE CIANURO | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------------------------------------|-------------------|-----------------------|--------------|--|-------------------|-------|----------------|------|------------------|-------|--|
| FECHA : | | 15-abr-08 | | OPERADOR: | | Christian Cordova - Dante Escajadillo | | | | | | | |
| TURNO: | | B | | Dosif. De RxQx | | Analisis de Laboratorio | | | | | | | |
| Fecha | HORA | FLUJO DE BARREN (m ³ /h) | Bisulfito Sodio | CuSO4 | Hooper (P-1) | | Rebose TK-2 (P-2) | | Feed Box (P-3) | | Collection (P-4) | | |
| | | | m ³ /h | ml/min | CN wad (ppm) | pH | CN wad (ppm) | pH | CN wad (ppm) | pH | CN wad (ppm) | pH | |
| 15-abr-08 | 07:30 | 0 | 0,00 | 0 | | | | | | | | | |
| 15-abr-08 | 08:30 | 150 | 0,80 | 0 | 0,130 | 9,10 | 1,475 | 9,16 | | | | | |
| 15-abr-08 | 09:30 | 200 | 0,90 | 0 | 8,055 | 9,70 | 1,246 | 9,64 | | | | | |
| 15-abr-08 | 11:00 | 200 | 0,89 | 0 | 6,853 | 9,50 | 2,923 | 9,48 | 0,261 | 9,30 | 0,201 | 9,08 | |
| 15-abr-08 | 12:30 | 200 | 0,89 | 0 | 26,372 | 10,12 | 12,830 | 10,16 | | | | | |
| 15-abr-08 | 01:30 | 200 | 1,00 | 0 | 23,436 | 9,99 | 13,627 | 10,18 | | | | | |
| 15-abr-08 | 02:30 | 200 | 1,00 | 0 | 8,914 | 9,48 | 6,734 | 9,70 | 0,509 | 9,86 | 0,011 | 9,46 | |
| 15-abr-08 | 03:30 | 220 | 1,00 | 0 | 20,282 | 9,60 | 9,636 | 9,58 | | | | | |
| 15-abr-08 | 04:30 | 230 | 1,00 | 0 | 19,903 | 9,22 | 12,773 | 9,48 | 1,365 | 9,32 | 0,017 | 9,56 | |
| | | | | 0 | | | | | | | | | |
| PROMEDIO | | 208,333 | | | PROMEDIO | | | | | | 0,077 | 9,367 | |
| Tk Cal | | 100,00 | m ³ | | Composito | | | | | | 0,0179 | 9,48 | |

OBSERVACIONES :
05:00 am se para Planta por falta de cal.

d) Resultados

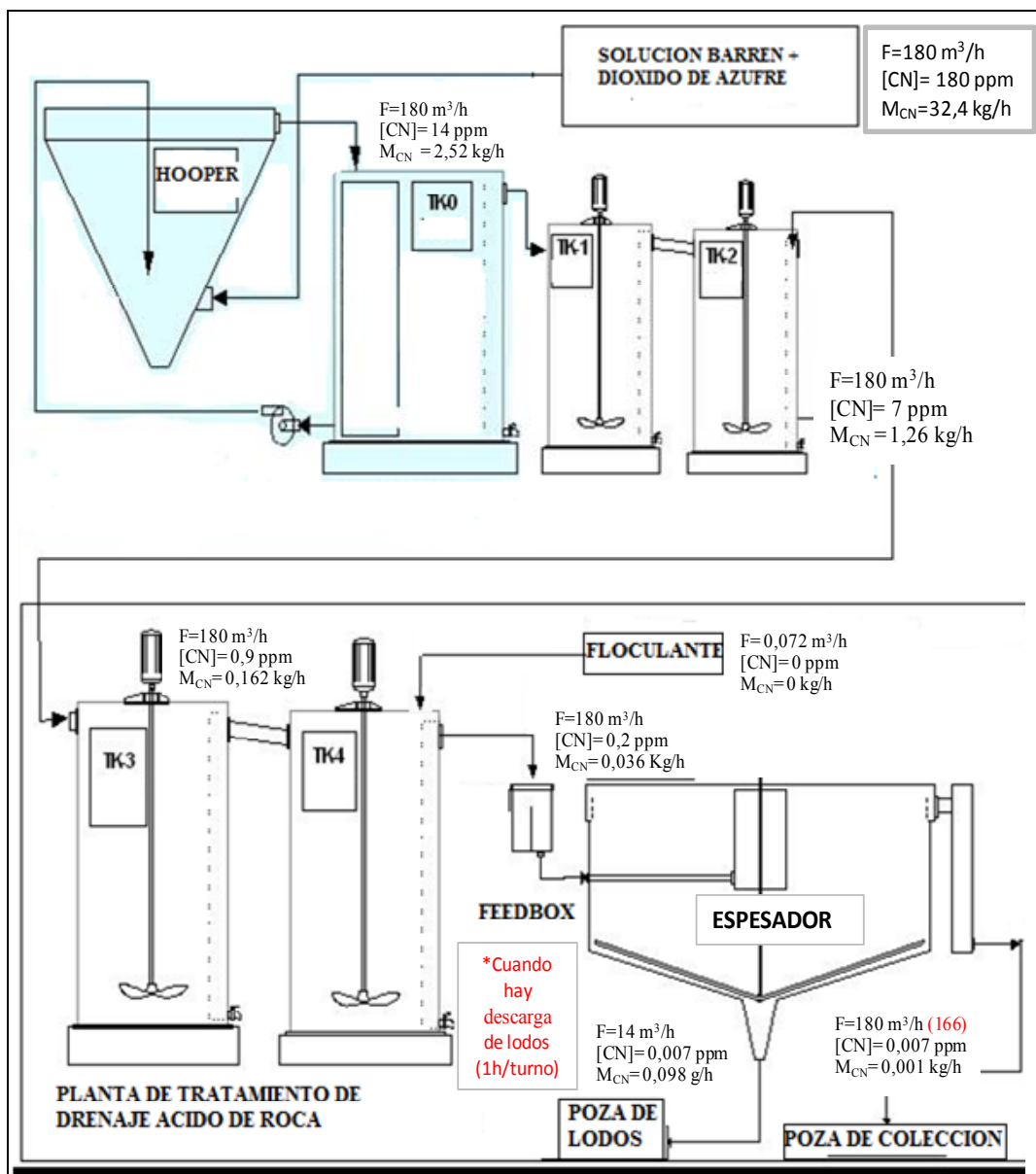
A continuación en la tabla 3.2.3.3 se muestra los resultados por guardia obtenidos en la campaña de destrucción con el Método INCO en la temporada de Abril a Mayo 2008.

Tabla 3.2.3.3 Volumen Detoxificado y análisis de CN_{WAD} y por guardia en Abril-Mayo 2008

| Fecha | Turno | Volumen (m ³) | CN _{WAD} (ppm) | Fecha | Turno | Volumen (m ³) | CN _{WAD} (ppm) |
|-----------------------|-------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|---------------------------|-------------------------|
| 04/04/2008 y 05/04/08 | A | 2 041,0 | 0,3930 | 20/04/2008 | A | 2 903,0 | 0,5954 |
| | B | | | | B | | |
| 06/04/2008 | A | 714,0 | 0,0460 | 21/04/2008 y 22/04/2008 | A | 2 823,5 | 0,1647 |
| | B | 834,0 | 0,0320 | | B | | |
| 07/04/2008 | A | 834,0 | 0,2000 | 23/04/2008 | A | 1 262,9 | 0,0002 |
| | B | 1 014,0 | 0,0250 | | B | 2 054,8 | 0,0190 |
| 08/04/2008 | A | 1 020,0 | 0,0190 | 24/04/2008 | A | 1 243,2 | 0,0213 |
| | B | 1 317,0 | 0,0240 | | B | 1 809,9 | 0,0219 |
| 09/04/2008 | A | 4 013,5 | 0,2230 | 25/04/2008 | A | 1 740,3 | 0,0484 |
| | B | | | | B | 1 817,4 | 0,0540 |
| 10/04/2008 | A | 2 713,5 | 0,8069 | 26/04/2008 | A | 1 837,8 | 0,0313 |
| | B | | | | B | 1 819,6 | 0,0595 |
| 11/04/2008 | A | 2 595,3 | 0,0120 | 27/04/2008 | A | 1 638,1 | 0,1516 |
| | B | 2 067,6 | 0,0066 | | B | 1 791,5 | 0,1516 |
| 12/04/2008 | A | 1 954,2 | 0,0217 | 28/04/2008 | A | 3 633,6 | 0,6310 |
| | B | 2 464,1 | 0,0220 | | B | | |
| 13/04/2008 | A | 1 338,2 | 0,1610 | 29/04/2008 | A | 1 922,2 | 0,0698 |
| | B | 905,0 | 0,0700 | | B | 1 812,3 | 0,0481 |
| 14/04/2008 | A | 337,1 | 0,0706 | 30/04/2008 | B | 1 296,1 | 0,0312 |
| 15/04/2008 | B | 1 697,6 | 0,0179 | 01/05/2008 | A | 767,4 | 0,0548 |
| 16/04/2008 | A | 274,7 | 0,0103 | 02/05/2008 | A | 254,8 | 0,0650 |
| | B | 2 730,0 | 0,3391 | | B | 2 049,3 | 0,0390 |
| 17/04/2008 | A | 782,0 | 0,3400 | 03/05/2008 | A | 2 041,5 | 0,0400 |
| 18/04/2008 | B | 970,9 | 0,0149 | | B | 2 040,8 | 0,0556 |
| 19/04/2008 | A | 993,4 | 0,0227 | 04/05/2008 | A | 217,0 | 0,0556 |
| | B | 2 049,8 | 0,0110 | 07/05/2008 | A | 730,4 | 0,0550 |

Adicionalmente en la figura 3.2.3.2 se muestra el balance másico que presenta flujos y concentraciones promedio que se obtuvieron en la campaña de destrucción con bisulfito de sodio en el 2008, resaltándose en rojo la descarga de lodos la cual se realiza una vez por turno:

Figura 3.2.3.2: Balance Másico en el sistema de destrucción con el método INCO



3.3 INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

Las concentraciones de cianuro se determinaron con el equipo analizador de CN_{WAD} Alpkem FS-3000, los cuales como se mostró en las tablas 3.2.2.3 y 3.2.3.3 cumplen con las exigencias establecidas en la R.M. N° 011-96 EM/VMM Niveles Máximos Permisibles para Efluentes Líquidos de las Actividades Minero Metalúrgicas, que establece como concentración máxima de CN_{WAD} 0,2 ppm, salvo ciertas excepciones en las cuales se tuvo problemas operativos en planta, resaltándose que la solución destruida en ninguna de las campañas fue descargada al río Santa sino a la poza de colección para evitar cualquier tipo de contaminación al río, mas se debe cumplir con los límites máximos permisibles ya que si llega al nivel máximo de la poza se debe descargar de la poza tratando de evitar añadir algún proceso adicional debido alguna deficiencia en la destrucción.

Como se mencionó en la Introducción la comparación se realizó con la Resolución Ministerial 011-96 por tratarse de un efluente Minero-Metalúrgico, sin embargo, al llegar al Río Santa formaba parte del grupo III de la Ley General de aguas considerándose la dilución que tiene con las aguas del río , mas a la fecha esta ley ha sido reemplazada por el D.S. N° 002-2008 MINAM, manteniéndose la categoría 3 el agua destinada al Riego de vegetales y Bebida de vegetales y el valor de CN_{WAD} en 0,1 ppm el cual es respetado ya que las dilución en el río se da en una mayor proporción e inclusive si no se contemplase esta dilución en casi la mayoría de valores cumpliría con esta última norma, la cual fue publicada el 31 de Julio del 2 008, después de las pruebas realizadas a nivel industrial.

En ambos casos se tuvieron problemas durante el arranque de planta, mas al llegar a la estabilidad en el sistema, los parámetros operativos fueron optimizados a medida que se desarrollaba la destrucción para un menor consumo de reactivos. La campaña de destrucción con peróxido de hidrógeno se inició el 13 de Noviembre del 2 006 finalizando el 21 de Febrero del 2 007; quedando la destrucción detenida hasta el inicios de Abril del 2008 finalizando la primera

semana de Mayo 2 008 donde se utilizo el proceso INCO, resaltándose las fechas ya que las condiciones iniciales de la solución barren a tratar fueron distintas, puesto que en el caso del bisulfito que inicialmente comenzó a destruir una concentración aproximadamente de 150 ppm de CN_{WAD} (tal cual se realizó con el peróxido de hidrógeno durante toda su campaña), fue incrementada a mitad de campaña a aproximadamente 210 ppm de CN_{WAD} debido al incremento de cianuro por la demanda de producción de la plata que a su vez incrementó el costo de destrucción al existir mayor cantidad de cianuro en la solución, realizándose el recálculo para las nuevas condiciones.

Respecto a la cinética que presentan ambos procesos se puede establecer en el caso del peróxido que es rápida inicialmente, pero al alcanzar valores por debajo de los 5 ppm esta se vuelve lenta ya que al pasar de un tanque a otro se ve valores de destrucción muy similares, a diferencia del proceso INCO cuya cinética es más rápida y se visualiza la caída de cianuro en los diferentes puntos de muestreo obteniendo compósitos mucho más limpios que los obtenidos con el peróxido, siendo el reactivo limitante el aire suministrado al tanque reactor, que fue compensado en el circuito restante sobretodo en la caída que se tiene desde el tanque 2 (ubicado en planta procesos) al tanque 3 (en planta ARD). De esto se establece que si se mejora la dispersión del aire en el sistema pueden obtenerse valores mucho más bajos de CN_{WAD} desde el primer tanque y asegurar los valores a la salida.

Durante la operación con el bisulfito de sodio se tuvo como limitante para el incremento de flujo la línea de bisulfito, la cual era una manguera de 1" y debido a la sobrepresión generada en la línea esta se rompía continuamente ocasionando paradas en forma continua. De lo obtenido con flujos de hasta 230 m³/h se pudo establecer que la planta respecto a la cinética no tendría inconveniente en cuanto al incremento en el flujo, ya que los valores de CN_{WAD} obtenidos en el rebose del espesador están muy por debajo de los Límites Máximos Permisibles (LMP), lo cual aun cuando se tiene una oxigenación deficiente se puede cumplir con lo

requerido. Mas para asegurar las condiciones de operación se cambiará la línea de bisulfito por una de acero inoxidable y se instalarán difusores en el reactor.

Adicionalmente a la concentración se determinó la presencia de metales como Cu, Pb, Zn, Ni, Hg, etc a través de un barrido de ICP (espectrofotometría de inducción acoplada) tanto en la solución de ingreso conocida como solución barren y la solución detoxificada, con el objetivo de evaluar el efecto de la destrucción no sólo en el cianuro sino en los demás elementos presentes y así poder determinar si es o no necesario algún proceso adicional. Los resultados son mostrados en la Tabla 3.3.1:

Tabla 3.3.1 Reporte de metales totales en los procesos de detoxificación

| ELEMENTO | Simb | Und | PEROXIDO DE HIDROGENO | | | | PLANTA INCO | | LABORATORIO INCO | | Límites Máximos Permisibles RM 011-96 | Límites Máximos Permisibles DS 002-08 |
|-----------|------|------|-----------------------|--------|---------------|---------|-------------|-----------|------------------|-----------|--|--|
| | | | BARREN PLANTA | | SOL.DESTRUIDA | | BARREN | SOL.DEST. | BARREN | SOL.DEST. | | |
| | | | ene-07 | feb-07 | ene-07 | feb-07 | abr-08 | abr-08 | 30/08/2007 | | | |
| Aluminio | Al | mg/L | 1,08 | 0,869 | 0,328 | <0,25 | 0,675 | <0,25 | 0,823 | <0,25 | | 5 |
| Arsénico | As | mg/L | 0,057 | 0,036 | 0,013 | <0,008 | 0,010 | <0,008 | 0,118 | 0,011 | 0,500 | 0,050 |
| Antimonio | Sb | mg/L | <0,013 | <0,013 | <0,013 | <0,013 | <0,013 | <0,013 | <0,013 | <0,013 | | |
| Bario | Ba | mg/L | 0,008 | <0,003 | 0,025 | 0,030 | 0,009 | 0,019 | 0,014 | 0,020 | | 0,7 |
| Berilio | Be | mg/L | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | | |
| Bismuto | Bi | mg/L | <0,013 | <0,013 | <0,013 | <0,013 | <0,013 | <0,013 | <0,013 | <0,013 | | |
| Cadmio | Cd | mg/L | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | *0,05 | 0,005 |
| Calcio | Ca | mg/L | 171 | 184 | 331 | 330 | 222 | 470 | 168 | 248 | | |
| Circonio | Zr | mg/L | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | | |
| Cobalto | Co | mg/L | 0,286 | 0,161 | 0,338 | 0,302 | 0,240 | 0,197 | 0,236 | 0,178 | | 0,05 |
| Cobre | Cu | mg/L | 65,9 | 69,5 | 0,371 | 0,163 | 84,650 | 4,100 | 59,100 | 0,858 | 0,3 | 0,2 |
| Cromo | Cr | mg/L | <0,003 | <0,003 | <0,006 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | *1 | 0,100 |
| Escandio | Sc | mg/L | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | | |
| Estaño | Sn | mg/L | <0,025 | <0,025 | <0,0014 | <0,025 | <0,025 | <0,025 | <0,025 | <0,025 | | |
| Estroncio | Sr | mg/L | 0,256 | 0,286 | 0,434 | 0,479 | 0,215 | 0,402 | 0,231 | 0,655 | | |
| Fósforo | P | mg/L | 6,17 | 7,32 | <0,20 | <0,25 | 9,355 | 0,444 | 0,892 | <0,25 | | |
| Hierro | Fe | mg/L | 0,399 | <0,1 | 2,357 | 0,100 | 0,215 | 0,123 | 0,513 | 0,263 | 1 | 1 |
| Lantano | La | mg/L | <0,001 | <0,001 | <0,0005 | <0,001 | 0,003 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | | |
| Magnesio | Mg | mg/L | 0,469 | 0,171 | 0,072 | <0,050 | 0,353 | 0,712 | 0,153 | 0,461 | | 150 |
| Manganeso | Mn | mg/L | <0,005 | <0,005 | 0,001 | <0,005 | 0,005 | 0,013 | <0,005 | <0,005 | | 0,2 |
| Molibdeno | Mo | mg/L | 0,044 | 0,047 | 0,043 | 0,037 | 0,029 | 0,027 | 0,034 | 0,026 | | |
| Níquel | Ni | mg/L | 0,159 | 0,169 | 0,032 | <0,003 | 0,142 | 0,023 | 0,157 | 0,035 | *0,05 | 0,20 |
| Plomo | Pb | mg/L | 0,006 | <0,005 | 0,003 | <0,005 | 0,034 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | 0,2 | 0,1 |
| Potasio | K | mg/L | 46,9 | 41,2 | 41,648 | 44,400 | 43,300 | 47,500 | 35,200 | 27,400 | | |
| Selenio | Se | mg/L | <0,005 | <0,005 | | | <0,005 | | <0,005 | | *0,05 | 0,05 |
| Sodio | Na | mg/L | 416 | 431 | 387,000 | 386,000 | 454,000 | 737,000 | 302 | 370 | | |
| Talio | Tl | mg/L | <0,005 | <0,005 | 0,001 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | | |
| Titanio | Ti | mg/L | <0,25 | <0,25 | 0,438 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | | |
| Vanadio | V | mg/L | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | | |
| Wolframio | W | mg/L | <0,025 | <0,025 | 0,001 | <0,025 | <0,005 | <0,025 | <0,025 | <0,025 | | |
| Ytrio | Y | mg/L | <0,001 | <0,001 | <0,00003 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | | |
| Zinc | Zn | mg/L | 10 | 11 | 1,041 | 0,645 | 7,855 | 0,288 | 10,600 | 0,252 | 1,00 | 2,00 |
| Mercurio | Hg | mg/L | 0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | 0,008 | <0,001 | | | *0,01 | 0,001 |

* Límites Máximos permisibles de la Ley General de Aguas 17752

*mg/l = 1 ppm

De los datos de la tabla se observa que el proceso INCO al igual que el peróxido de hidrógeno permite además de la destrucción de CN_{WAD} por debajo de los límites permisibles una precipitación de metales que son separados en el espesador obteniéndose una solución limpia que asegura valores por debajo de los límites fijados en la R.M. N° 011-96 EM/VMM casi la totalidad de elementos, a excepción del cobre, el cual disminuye mas se encuentra aún en exceso; para lo cual se plantea la adición de sulfuro de sodio asegurando una completa precipitación obteniendo una solución totalmente limpia y libre de metales (ver pruebas de precipitación de metales en el anexo IV).

En forma adicional, si comparamos los valores obtenidos con los establecidos en el D.S. N° 002-2008 MINAM sin considerar la dilución con las aguas del río, se cumple con la mayoría de metales a excepción del cobre y del cobalto, los cuales como ya se indicó precipitan adecuadamente con la adición de sulfuro de sodio, por los bajos valores de los productos de solubilidad que estos presentan.

CAPITULO IV

ANALISIS ECONOMICO

4.1 COSTO-BENEFICIO

Para la aprobación de las pruebas industriales se planteó un proyecto que justificó la factibilidad del mismo, en el cual se detalló los gastos en que se incurrirían para su ejecución (compra de equipos, materiales, tanques, etc. así como la construcción de zonas necesarias para el proceso tal como el almacén de bisulfito y la zona de preparación de reactivos), considerándose además para el análisis de factibilidad el costo de destrucción de la última campaña de detoxificación con peróxido de hidrógeno (Noviembre 2 006 – Febrero 2 007) y los costos de destrucción obtenidos en el laboratorio para el método INCO.

4.1.1 COSTO DE DESTRUCCION CON PEROXIDO DE HIDROGENO

Durante la campaña de destrucción con peróxido se detoxificó un volumen de 297 435 m³ de solución barren con los siguientes costos operativos en: energía, personal y reactivos que son mostrados en las tablas 4.1.1.1, 4.1.1.2 y 4.1.1.3 respectivamente

- **Tabla 4.1.1.1 Costo de Energía**

| | | | TIEMPO | ENERGIA | UTILIZACION | COSTO |
|--------------------|-----|--------|--------|-----------|-------------|--------|
| Equipos | HP | kW | h | kW-h | 80% | \$ |
| Bomba # 11 | 150 | 111,90 | 2 376 | 265 874,4 | 212 699,5 | 8 933 |
| Bomba # 17 | 100 | 74,60 | 2 376 | 177 249,6 | 141 799,7 | 5 956 |
| TK1 | 5 | 3,73 | 2 376 | 8 862,48 | 7 090 | 298 |
| TK2 | 5 | 3,73 | 2 376 | 8 862,48 | 11 078,1 | 465 |
| TK3 | 5 | 3,73 | 2 376 | 8 862,48 | 11 078,1 | 465 |
| TK4 | 5 | 3,73 | 2 376 | 8 862,48 | 11 078,1 | 465 |
| Espesador | 7,5 | 5,60 | 2 376 | 13 293,72 | 16 617,2 | 698 |
| Bomba de Lodos | 25 | 18,65 | 149 | 2 769,52 | 3 461,9 | 145 |
| Dosific Floculante | 1,5 | 1,12 | 2 376 | 2 658,7 | 3 323,4 | 140 |
| Transf Floculante | 1,5 | 1,12 | 149 | 166 | 208 | 9 |
| | | | | | 418 434 | 17 574 |

Costo de energia = 0,042 \$/KW-h

- **Tabla 4.1.1.2. Costo de Personal**

| | | | |
|-------------------------------|-------------------|----|-------|
| Horas Trabajadas | 2 376 h = 99 días | | |
| Costo Personal por día: | \$40,00 | | |
| Costo Personal (2 personas) : | | \$ | 7 920 |

- **Tabla 4.1.1.3. Costo de Análisis**

| Análisis | CN _{WAD} | ICP | |
|-----------------------------|-------------------|---------|--------------|
| Muestras Analizadas | 5770 | 16 | |
| Costo de Análisis x muestra | \$1,89 | \$16,68 | \$ 11 172,18 |

- **Tabla 4.1.1.4. Costo de Reactivos**

| | |
|--|-----------|
| VOLUMEN DE SOLUCION BARREN TRATADO en m ³ | 297 435,7 |
|--|-----------|

| Reactivo | Costo: \$/TM | Cantidad Consumida, TM | Total \$ |
|------------------------------|--------------|------------------------|-----------|
| Peróxido de Hidrógeno al 50% | 569,64 | 721,8 | 411 166,2 |
| Sulfato de Cobre | 2 140,00 | 17,7 | 37 771 |
| Floculante | 2 660,00 | 0,765 | 2 034,9 |
| Cal apagada | 74,00 | 291,1 | 21 538,4 |
| | Total | | 472 510,5 |

| | |
|---|------|
| Costo de Tratamiento por m ³ de Solución Barren (Reactivos):\$ | 1,59 |
|---|------|

Por lo tanto:

| | | |
|--|-----------|-------------|
| Costo Total de Tratamiento por m³ de Solución Barren | \$ | 1,71 |
|--|-----------|-------------|

4.1.2 COSTO DEL PROYECTO

El proyecto abarcaría la compra de diversos equipos e infraestructura para poder adaptar la planta al sistema de peróxido así como la instrumentación para simplificar la operación de la planta. A continuación en la Tabla 4.1.2.1 se da un alcance global de la evaluación de costo del proyecto respecto al acondicionamiento de la planta de destrucción. Asimismo, en la Tabla 4.1.2.2 se consigna el flujo de caja del proyecto:

Tabla 4.1.2.1. Costo del Proyecto

| EQUIPOS,ACCESORIOS E INSTRUMENTACION | CANTIDAD | UNIDAD | PRECIO UNITARIO \$/unidad | TOTAL \$ |
|---|-----------------|----------------|----------------------------------|-----------------|
| SISTEMA ELECTRICO | | | | 43 395 |
| CONEXIÓN AL BAYLEY | 1 | | 8 200 | 8200 |
| CABLEADO | 1 | unidad | 9 000 | 9 000 |
| DENSIMETRO | 1 | unidad | 8 980 | 8 980 |
| ORP | 1 | unidad | 1 320 | 1 320 |
| OXIMETRO | 1 | unidad | 2 020 | 2 020 |
| pHmetro | 1 | unidad | 2 360 | 2 360 |
| TRANSMISOR | 3 | unidad | 2 100 | 6 300 |
| FLUJOMETRO 1" | 1 | unidad | 2 415 | 2 415 |
| FLUJOMETRO 8" | 1 | unidad | 2 800 | 2 800 |
| TUBERIAS | | | | 7 200 |
| TUBERIA | | | 7 200 | 7200 |
| ACCESORIOS | | | | 28 421 |
| ACOPLES | | | 1 000 | 1 000 |
| ANGULO | | | 800 | 800 |
| BRIDAS | 3 | unidad | 1 700 | 1 700 |
| CODOS | | | 180 | 180 |
| MANGUERA | | | 700 | 700 |
| DIFUSORES | 10 | unidad | 1 770 | 17 700 |
| VALVULA AUTOMATICA 8" | 1 | unidad | 1 320 | 1 320 |
| VALVULA MARIPOSA 12" | 1 | unidad | 1 685 | 1 685 |
| VALVULA AUTOMATICA 2" | 1 | unidad | 3 336 | 3 336 |
| SISTEMA DE BOMBEO | | | | 14 646 |
| ACCESORIOS | | | 427 | 427 |
| BOMBA DOSIF.BISULFITO | 1 | unidad | 4 103 | 4 103 |
| BOMBA SULFATO COBRE | 1 | unidad | 2 700 | 2 700 |
| BOMBA TRANSF.ACIDO SULFURICO | 1 | unidad | 3 616 | 3 616 |
| BOMBA TRANSF.BISULFITO | 1 | unidad | 3 800 | 3 800 |
| ALMACEN (18 m x 10 m x 4m) | | | | 10 200 |
| Construccion de almacen de bisulfito | 720 | m ³ | 14,17 | 10 200 |
| EQUIPOS | | | | |
| GRUA | 1 | unidad | 3 930,62 | 3 930,62 |
| AGITADOR SULFATO DE COBRE | 1 | unidad | 6 758,77 | 6 758,77 |
| AGITADOR BISULFITO | 1 | unidad | 11 338,92 | 11 338,92 |
| SENSOR DE GASES | 1 | unidad | 2 489 | 2 489 |
| PINTADO | | | | 62 750 |
| TANQUES | 1 700 | m ² | 25 | 42 500 |
| PISO de zona de reactivos | 150 | m ² | 40 | 6 000 |
| PREPARACION TANQUES | 570 | m ² | 25 | 14 250 |
| TANQUES | | | | 26 871 |
| TANQUE SULFATO DE COBRE | 1 | unidad | 8 108,73 | 8 108,73 |
| TANQUE BISULFITO (ANILLO+ MAIN HOLE) | | unidad | 10 236,95 | 10 236,95 |
| TANQUE ACIDO SULFURICO | 1 | unidad | 8 525,57 | 8 525,57 |
| PLANTA DE CAL | | | | 5 000 |
| ACONDICIONAMIENTO EN PLANTA DE CAL | | | | 5 000 |
| TRASLADO DE MATERIALES Y EQUIPOS | | | | 6 000 |
| MOVILIDAD | | | | 6 000 |
| CONTINGENCIAS | | | | 12 000 |
| TOTAL | | | | 241 000 |

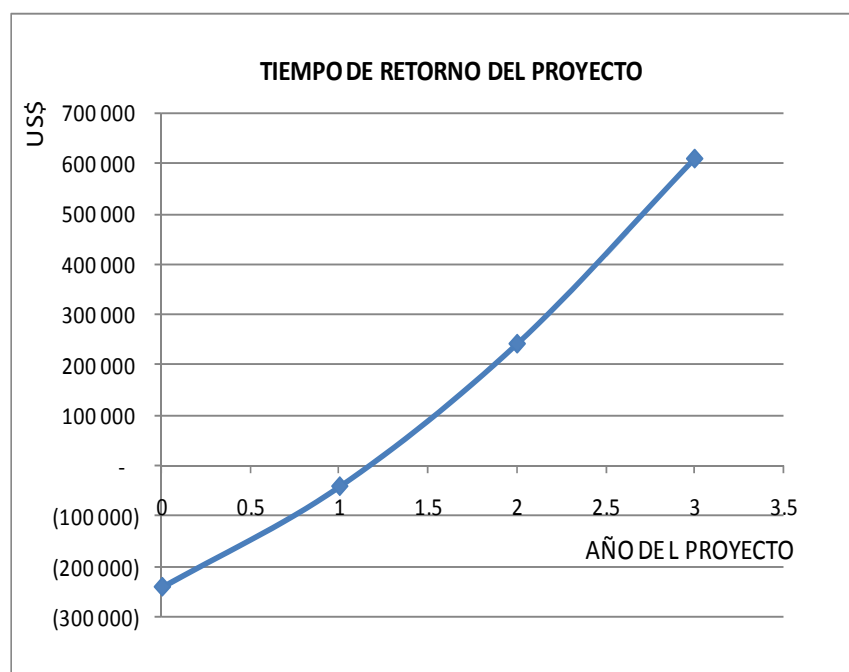
Tabla 4.1.2.2. Flujo de Caja del proyecto

| Descripción | Unidades | Costo unitario |
|--|---------------------|----------------|
| Costo Actual con peróxido de hidrógeno | US\$/m ³ | 1,71 |
| Nuevo costo con bisulfito de sodio | US\$/m ³ | 1,05 |

*Costo de bisulfito en base a lo obtenido en el laboratorio

| Periodo | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 |
|--------------------------------|----------|---------|----------|----------|
| Ahorro | | 264 000 | 382 800 | 462 000 |
| Depreciación | | -48 200 | -48 200 | -144 600 |
| Ingreso bruto | | 215 800 | 334 600 | 317 400 |
| Impuesto 30% | | -64 740 | -100 380 | -95 220 |
| Ingreso neto | | 151 060 | 234 220 | 222 180 |
| Depreciación | | 48 200 | 48 200 | 144 600 |
| Costo de Capital | -241 000 | | | |
| Flujo de Caja | -241 000 | 199 260 | 282 420 | 366 780 |
| Flujo de Caja Acumulada | -241 000 | -41 740 | 240 680 | 607 460 |

Entonces según los pronósticos de los volúmenes a destruir el tiempo de retorno de la inversión del proyecto se muestra en la figura 4.1.2.1:

Fig.4.1.2.1- Tiempo de Retorno del Proyecto

4.1.3 COSTO DE DESTRUCCION CON BISULFITO DE SODIO

Acondicionada la planta a un 70% de lo planteado se hicieron las pruebas a nivel industrial, obteniéndose los costos de destrucción que son mostrados en las tablas 4.1.3.1, 4.1.3.2 y 4.1.3.3, respectivamente:

- **Tabla 4.1.3.1. Costo de Energía**

| EQUIPOS | | TIEMPO | ENERGIA | UTILIZACION | COSTO | |
|--------------------------------|-----|--------|---------|-------------|--------|--------------|
| | HP | kW | h | kW-h | 80% | \$ |
| Bomba # 11 | 150 | 111,90 | 573 | 64 079,5 | 51 264 | 2 307 |
| Bomba # 17 | 100 | 74,60 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| TK1 | 5 | 3,73 | 359 | 1 337,8 | 1 070 | 48 |
| TK2 | 5 | 3,73 | 467 | 1 740,6 | 1 392 | 63 |
| TK3 | 5 | 3,73 | 573 | 2 136 | 1 709 | 77 |
| TK4 | 5 | 3,73 | 573 | 2 136 | 1 709 | 77 |
| Espesador | 7,5 | 5,60 | 569 | 3 183,6 | 2 547 | 115 |
| Bomba de Lodos | 25 | 18,65 | 12 | 223,8 | 179 | 8 |
| Dosif. bisulfito | 2 | 1,49 | 573 | 854,4 | 684 | 31 |
| Dosif. Sulfuro de Sodio | 0,5 | 0,37 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dosif. Sulfato de Cobre | 0,5 | 0,37 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Transferencia bisulfito | 1 | 0,75 | 62 | 46,3 | 37 | 2 |
| Agitador bisulfito | 10 | 7,46 | 62 | 46,3 | 370 | 17 |
| Dosific Floculante | 1,5 | 1,12 | 573 | 640,8 | 513 | 23 |
| Transf Floculante | 1,5 | 1,12 | 39 | 44,1 | 35 | 2 |
| | | | | | | 2 768 |

Costo de energía = 0,045 \$/Kw-h

*El costo de energía es mayor en este caso, puesto que se ha proyectado el mayor costo de los últimos años, a diferencia del peróxido que fue el costo real obtenido durante la campaña.

- **Tabla 4.1.3.2. Costo de Personal**

| | | | |
|-------------------------------|------|-------------------------|-----------------|
| Dias Trabajados | 31 | dias (573 h operativas) | |
| Costo Personal por dia: | \$40 | | |
| Costo Personal (2 personas) : | | | \$ 2 480 |

- **Tabla 4.1.3.3. Costo de Análisis:**

| Análisis | CN _{WAD} | ICP | |
|-----------------------------|-------------------|---------|-----------------|
| Muestras Analizadas | 810 | 8 | |
| Costo de Análisis x muestra | \$1,89 | \$16,68 | \$ 1 664 |

- **Tabla 4.1.3.4. Costo de Reactivos**

| | | | |
|---|--------------|------------------------|-------------|
| VOLUMEN DE SOLUCION BARREN TRATADO en m ³ | | | 75 168,45 |
| Reactivo | Costo: \$/TM | Cantidad Consumida, TM | Total \$ |
| Bisulfito de Sodio | 480,00 | 123,2 | 59 145,6 |
| Sulfato de Cobre | 2 140 | 0 | 0,00 |
| Floculante | 2 660,00 | 0,124 | 329,84 |
| Cal apagada | 74,00 | 65,0 | 4 810,4 |
| Total | | | \$ 64 285,8 |
| Costo de Tratamiento por m ³ de Solución Barren (reactivos) \$ | | | 0,86 |

Por lo tanto:

| | |
|--|-------------|
| Costo Total de Tratamiento por m³ de Solución Barren | 0,95 |
|--|-------------|

De este resultado se establece que el costo operativo se ha reducido en un 44% lo que hace que el nuevo proceso sea mucho más viable.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

- El proceso INCO por presentar una cinética más rápida se presenta como una gran alternativa para el proceso de detoxificación ya que al trabajar con mayores flujos de destrucción permiten afrontar el desbalance hídrico generado en planta y a su vez una reducción en los costos de destrucción en un 44% por metro cúbico, cumpliéndose con los límites máximos permisibles de cianuro normados por el Ministerio de Energía y Minas, R.M. N° 011-96 EM/VMM Niveles Máximos Permisibles para Efluentes Líquidos de las Actividades Minero Metalúrgicas.
- El proceso INCO presenta un rango muy estricto en cuanto al pH de reacción, ya que si no se cumple con lo requerido (9,3 – 9,6), no se consiguen los valores de CN_{WAD} permitidos; a diferencia del peróxido de hidrógeno en el cual el pH sólo es necesario incrementarlo por encima de 11, mas este control en forma industrial se puede manejar mediante una válvula automática la cual debe estar unida al sistema mediante algún lazo de control, en nuestro caso es de retroalimentación, aprovechándose que parte de la solución siempre es recirculada, lo que permitió un mejor control.
- La oxigenación es otro factor preponderante del proceso INCO, por ser éste, un reactante en el sistema, debiendo existir una buena difusión que aseguren una mayor área de contacto de las esferas de oxígeno con la solución para incrementar el rendimiento de la reacción.
- El proceso INCO puede ser trabajado con diferentes reactivos que nos provean el SO_2 , siendo los más idóneos el bisulfito de sodio y el metabisulfito de sodio, pero como las condiciones operativas son diferentes porque

la liberación del SO_2 se da en forma distinta, requiriéndose una mayor oxigenación con el bisulfito que con el metabisulfito, mas el principio de operación es el mismo; lo que fue corroborado en planta con un lote de metabisulfito de sodio utilizado 4 h durante la operación.

- Respecto a los otros parámetros establecidos en la R.M. N° 011-96 EM/VMM Niveles Máximos Permisibles para Efluentes Líquidos de las Actividades Minero Metalúrgicas, se vio que con el proceso INCO se alcanzan dichos límites en casi la totalidad de los metales a excepción del cobre, que puede ser corregidos optimizando los parámetros operativos de destrucción como la oxigenación que estuvo en cierta forma deficiente, asegurando de esta forma la formación de iones cobre (+2) de enlaces de cobre y su precipitación, (se tuvo durante la campaña de peróxido problemas similares que fueron corregidos con la optimización de parámetros de destrucción) o inclusive se recomienda complementar con la adición de sulfuro de sodio antes del espesador para asegurar una precipitación completa. En el caso de comparar los resultados con los valores del D.S. N° 002-2008 MINAM, se encuentran fuera de los valores permisibles el cobre y el cobalto, recomendándose la misma alternativa.

CAPITULO V
BIBLIOGRAFIA

1. **CASTRANTAS HARRY M. & FAGAN MICHAEL R.**, 1992, US. Patent 5,137,642 I, Detoxification of Aqueous Cyanide Solutions.
2. **CLESCERI, L. S. & GREENBERG A.E. & TRUSSELL**, 1983, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 117a Ed., Seccion I, Weak and Dissociable Cyanide, pag. 4 - 38.
3. **ESTEBAN MIGUEL & DOMIC MIHOVILOVIC**, 2001, Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones, pag. 160 -175, 195 – 197.
4. **GOS S. & LADWING F.**, 1992, Process Optimization for the Detoxification of Cyanide with peroxygen compounds, Germany: DEGUSSA
5. **LENAHAN W.C & MURRAY-SMITH R. DE L.**, 1986, Assay and Analitical Practice in the South African mining industry, Johannesburg: The South African Institute of Mining and Metallurgy, pag. 291, 363-370.
6. **MALHOTRA D. & TUKA R.F.**, 1992, Overview of water treatment technologies, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, pag. 169-173.
7. **MATHRE O.B.**, 1981, Destruction of Cyanide in Gold and Silver Mine Process Water. (Chicago: Gold and Silver: Leaching, recovery and economics, proceedings from the 110 the AIME meeting), pag. 77 - 82.
8. **SMITH A. & MUDDER T.**, The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes, London, Mining journal Books Limited, pag. 1 - 18, 27 - 28, 132 - 164, 177 - 196, 203 - 248, 299 - 336.
9. **STAUNTON W.,SCHULZ R.S. & GLENISTER D.J.**, 1988, Chemical Treatment of Cyanide Tailings, Colorado, RANDOL, pag. 85 – 87.
10. **VAN Z y HUTCHINSON**, 1988, Introduction of Evaluation Designs and Operation of precious metal heap leaching Project, USA, Society of mining engineers, pag. 152,153,277-303.