

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLOGICA,  
MINERA Y METALURGICA



**PROYECTO PARA LA INSTALACION DE UNA PLANTA DE  
DESTRUCCIÓN DE CIANURO Y ELIMINACIÓN DE  
METALES EN EFLUENTES CIANURADOS PROCEDENTES  
DEL TRATAMIENTO DE MINERALES SULFURADOS.**

**TESIS**

Para optar el título profesional de:  
**INGENIERO METALURGISTA**

Presentado por  
**MARITZA ELSIE ALARCÓN GARAY**

**LIMA – PERU**

**2009**

## RESUMEN

Debido al conjunto de actividades minero-metalúrgica por el uso de los recursos naturales, se producen alteraciones negativas en el medio ambiente ocasionados por la disposición de efluentes líquidos y sólidos, estos últimos sin el tratamiento adecuado por su calidad nociva, representan un peligro potencial para la supervivencia de los seres vivos, es por ello que las empresas minero-metalúrgicas deben adicionar costo de tratamiento como parte de costos de producción.

Cuando se quiere aplicar un método de tratamiento para soluciones cianuradas, es necesario realizar un estudio físico-químico del origen de los efluentes a tratar. El tratamiento químico dependerá en gran medida de la formación de compuestos y complejos cianurados formados en la primera etapa del tratamiento del mineral, así como también de la cantidad de carga iónica de metales presentes, la utilización exagerada de algunos reactivos químicos en la planta de beneficio de minerales, pueden llevar a una aceleración o inhibición de los reactivos que se usen para el tratamiento del efluente, lo que significa que cada proceso de tratamiento es único, y dependerá según las características de composición química y parámetros físicos del efluente a tratar .

El éxito de la instalación de una planta de Destrucción de Cianuros y metales pesados, dependerá grandemente de la etapa experimental y de la inversión que se realice, posteriormente se verá compensada por la seguridad de las emisiones cuyos resultados, en valores de cianuro total y metales pesados estarán dentro de los límites establecidos por el Ministerio de Energía y Minas, así como también por la economía que represente el proceso en la etapa de su aplicación.

El tratamiento de minerales sulfurados con contenido de Oro, requieren una concentración alta de cianuro superior a 0.1%, debido a esta concentración el

efluente generado también será alto en promedio de 500-1200 en valor de cianuro total expresado en ppm de  $CN^-$ .

Las menas sulfuradas contienen a menudo Pirita( $FeS_2$ ), Cuarzo( $SiO_2$ ), Arsenopirita( $FeAsS$ ), Galena( $PbS$ ), Esfalerita( $Zn,Fe$ )S, Calcopirita( $CuFeS_2$ ), Oro nativo( $Au$ ) y pirrotita( $Fe_{1-x}S$ ). Es conocido en el medio cianurante el efecto de pasivación a la cinética química de la disolución de Oro y Plata, por el incremento de iones metálicos como Cobre (Cu), Plomo (Pb), Zinc (Zn) y Hierro (Fe), con el fin de mantener ese equilibrio de carga iónica, en este tipo de tratamiento siempre habrá una fracción líquida del circuito de cianuración que será evacuada a la planta de Destrucción de cianuros y metales pesados, la fracción evacuada será reemplazada con agua para seguir el proceso en la planta de tratamiento.

El presente proyecto evalúa la recirculación de las soluciones cianuradas en las canchas de relave (depósitos), las pruebas de degradación con Sulfato ferroso monohidratado calidad-1+ Peróxido de Hidrógeno (50%), calidad del primero, y su aplicación a nivel industrial. Así mismo, pruebas de degradación de Sulfato de Cobre penta hidratado + Peróxido de Hidrógeno (50%), sulfato ferroso monohidratado calidad-1 + Lejía, Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 + Polisulfuro de Sodio, Sulfato ferroso monohidratado calidad-1+ ácido Caro(1:1), la determinación del Cianuro Total aplicado por el Estándar Método de la STM y la evaluación económica del proceso.

Se eligió el método de Sulfato ferroso monohidratado calidad-1+ Peróxido de Hidrógeno (50%), por ser rápido y eficiente para separar el cianuro de sus complejos y convertirlo en sustancias no venenosas, mientras que los metales pesados disociados de los complejos son precipitados en forma de hidróxidos y el Arsénico pasa a Arseniato de hierro por la acción de iones férricos.

# INDICE

## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

1.1	Objetivos	1
1.2	Importancia del estudio	

## CAPITULO II: ASPECTOS FUNDAMENTALES DEL TRATAMIENTO DE MINERALES SULFURADOS

2.1	Aspecto general	2
2.1.1	El oro y el cianuro	
2.1.2	Principales minerales sulfurados de hierro y su relación con el cianuro	
2.2.	Tratamiento de minerales sulfurados según el contenido de oro	6
2.2.1	Presencia de oro	
2.2.2	Tratamiento metalúrgico	7
2.2.2.1	Esquemas del tratamiento	
2.2.2.2	Diagrama de flujo planta de tratamiento	
2.3	Residuos generados en el tratamiento de minerales sulfurados	10
2.3.1	Residuo sólido	
2.3.2	Microscopía del relave	
2.3.3	Residuo líquido	11
2.3.4	Parámetros físicos	
2.3.5	Esquema depósito de relave	

## CAPITULO III: METODOS DE DESTRUCCIÓN DE CIANURO

3.1	Fundamento teórico de los métodos de destrucción de cianuro	12
3.1.1	Proceso INCO	13
3.1.2	Proceso Acido Caro	17
3.1.3	Proceso sulfato ferroso	19
3.1.4	Proceso sulfato de cobre	22
3.1.5	Proceso oxidación Peróxido de hidrógeno	23
3.1.6	Proceso clorinación alcalina	24
3.2	Oxidación química	25
3.2.1	Peróxido de hidrógeno	27
3.3	Estudio general de los complejos que presentan iones cianuro	31
3.3.1	Iones cianuro	
3.3.2	Iones cianógenos	36
3.3.3	Generación de ácido cianhídrico	39
3.4	Azules de cianuro de hierro	
3.4.1	Ferrocianuros	40
3.4.2	Ferricianuros	41
3.5	Compuestos derivados de la destrucción del cianuro	42
3.5.1	Tiocianatos	
3.5.2	Tiocianógenos	

3.5.3	Cianatos	
3.5.4	Compuestos que contiene oxido nitroso o amoniaco a la vez que cianuro	43

#### CAPITULO IV: SELECCIÓN DEL METODO DE DESTRUCCION DE CIANURO

4.1	Justificación	44
4.2	Materiales y reactivos	
4.3	Determinación de cianuro libre	46
4.4	Diseño experimental	49
4.4.1	Objetivo de la experimentación	
4.4.2	Tècnica experimental	
4.4.3	Preparación de la solución agotada	50
4.4.4	Esquema del diseño	51
4.4.5	Tiempo de agitación	52
4.5	Desarrollo experimental	
4.5.1	Pruebas a realizar	53
4.5.2	Variables de control	
4.6	Fuerza sulfato ferroso monohidratado calidad-1 y calidad-2	54
4.7	Sulfato ferroso monohidratado calidad-1(7.5gr)	57
4.8	Sulfato ferroso monohidratado calidad-1(8.25gr)+Peróxido	59
4.9	Sulfato ferroso monohidratado calidad-1(12.3gr)+Peróxido	61
5.0	Sulfato ferroso monohidratado calidad-1+lejía	63
5.1	Sulfato ferroso monohidratado calidad-1(13.5gr)+ácido Caro 1:1	65
5.2	Sulfato ferroso monohidratado calidad-1(12.6gr)+Polisulfuro de sodio	67
5.3	Justificación y selección del método	70
5.4	Modelo matemático del método elegido	71

#### CAPITULO V: METODO SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO Y PEROXIDO DE HIDROGENO APLICADO A NIVEL INDUSTRIAL

5.1	Equipo necesario para su aplicación a nivel industrial	72
5.1.1	Reactivos requeridos	
5.1.2	Descripción del proceso	73
5.1.3	Ratios de dosificación	74
5.1.4	Remoción de cianuros	75
5.2	Adición sulfato ferroso monohidratado seguido de peróxido de hidrógeno	
5.2.1	Presencia de arsénico en efluentes industriales	76
5.2.2	Balance de metales pesados y cianuro total, en el proceso	
5.2.3	Resultados del contenido de metales pesados	77
5.2.3.1	Reporte de metales pesados en laboratorios externos	78
5.2.3.2	Reporte ICP total de metales en laboratorios externos	
5.2.3.3	Discusión de los resultados	80
5.2.4	Reporte de Sulfatos, tiocianatos, cianuro total realizados en la UNI	81
5.2.4.1	Discusión de los resultados	82

5.3	Porcentaje de cianuro destruido en el proceso elegido	83
5.4	Instalación de un filtro para el residuo sólido obtenido	84
5.4.1	Cálculos para el funcionamiento del filtro	85

## CAPITULO VI: DETERMINACIÓN DE CIANURO TOTAL – STANDARD METHODS

6.1.	Presentación del método	86
6.1.1.	Objetivo	88
6.1.2	Recolección de muestras	
6.1.3	Preservación de las muestras	89
6.2	Consideraciones generales para el análisis de cianuro total	90
6.2.1	Parámetros a examinar	91
6.2.2	Interferentes presentes en la destilación	92
6.2.3.	Análisis químico de muestras según método	94
6.3.	Fundamento teórico de las reacciones químicas	95
6.3.1.	Reactivos necesarios	96
6.3.2.	Determinación del procedimiento	
6.3.2.1	Reactivos para la destilación	97
6.3.2.2	Reactivo para el revelado de color a leer en el Espectrofotómetro	98
6.4	Obtención de resultados	
6.5	Calculo de la eficiencia en destilación y factor de recuperación	100
6.6.	Aplicación del método	

## CAPITULO VII: EVALUACIÓN ECONOMICA

7.1	Costo estimado de las pruebas de investigación	101
7.1.1	Evaluación sulfato ferroso monohidratado mas Peróxido	102
7.1.2	Evaluación Sulfato de cobre pentahidratado mas acido Caro	
7.2	Evaluación global de costos del proceso	103
7.2.1	Costos de instalación planta	104
7.2.1.1	Pruebas metalúrgicas	
7.2.1.2	Equipos y materiales	107
7.2.1.3	Canchas de relave y pozas de decantación	108
7.2.1.4	Mano de obra	
7.2.1.5	Costo total de instalación	
7.2.2	Costos de operación planta	109
7.2.2.1	Mano de obra y supervisión	
7.2.2.2	Consumo de energía	
7.2.2.3	Insumos químicos	
7.2.2.4	Costo total operación mensual	110
7.3	Resumen	111

CONCLUSIONES	112
RECOMENDACIONES	117
ANEXO	118
BIBLIOGRAFIA	125

## INDICE DE TABLAS

- Tabla N°1: Reporte cualitativo a -m200 + m325
- Tabla N°2: Composición química residuo líquido
- Tabla N°3: Contenido total de metales destruidos
- Tabla N°4: Consumo de materiales y costos de reductores
- Tabla N°5: Propiedades físicas del ácido Caro
- Tabla N°6: Principales oxidantes usados
- Tabla N°7: Efectos de indicios de catalizadores en la descomposición del peróxido de hidrógeno al 90%
- Tabla °8: Propiedades del cianuro y su significado
- Tabla °9: Propiedades químicas y físicas de compuestos de cianuro y sus derivados
- Tabla N°10: Parámetros de concentración solución cianurada
- Tabla N°11: Condición inicial calidad sulfato ferroso monohidratado
- Tabla N°12: Resultados finales calidad del sulfato ferroso monohidratado
- Tabla °13: Representación grafica del sulfato ferroso monohidratado elegido
- Tabla °14: Condición inicial sulfato ferroso calidad-1.
- Tabla N°15: Representación grafica del método elegido.
- Tabla N°16: Condición inicial sulfato ferroso calidad-1 + peróxido de hidrógeno
- Tabla N°17: Representación sulfato calidad-1+ peróxido de hidrógeno
- Tabla °18: Condición inicial exceso de sulfato
- Tabla N°19: Exceso de sulfato pasado 1 hora.
- Tabla N°20: Exceso de sulfato pasado 1.5hora
- Tabla °21: Representación grafica sulfato en exceso mas peróxido de hidrógeno
- Tabla °22: Condición inicial sulfato más lejía
- Tabla N°23: Representación grafica sulfato mas lejía.
- Tabla N°24: Condición inicial sulfato ferroso más ácido Caro
- Tabla N°25: Representación grafica sulfato ferroso mas ácido Caro
- Tabla N°26: Sulfato de cobre más ácido Caro
- Tabla N°27: Representación gráfica sulfato de cobre más ácido Caro
- Tabla N°28: Condición sulfato más Polisulfuro de sodio.
- Tabla N°29: Sulfato + Polisulfuro 5.3 hora
- Tabla N°30: Sulfato + Polisulfuro5.8 hora
- Tabla N°31: Sulfato + Polisulfuro 8.3 hora
- Tabla N°32: Representación gráfica sulfato calidad-1 más Polisulfuro de sodio.
- Tabla N°33: Clasificación de métodos analíticos según su exactitud(A) y precisión(P)
- Tabla N°34: Estándares resultados
- Tabla N°35: Resultados eficiencia y recuperación en la destilación
- Tabla N°36: Aplicación del método de cianuro total

## INDICE DE FOTOS

- Foto N°1.- Fotomicrografía muestra de pirita aurífera inclusiones de oro nativo largo de la foto 0.32mm
- Foto N°2.- Luz reflejada, nícoles paralelos. Oro en interfase de pirita con Esfalerita y calcopirita. Largo de la foto 0.35mm
- Foto N°3.- Luz reflejada, nícoles paralelos. Venilla de pirita, cobre gris y oro nativo
- Foto N°4.- Luz reflejada, nícoles paralelos. Oro nativo intercrecido con pirita y vetilla de oro nativo en cuarzo
- Foto N°5.- Fotomicrografía en nícoles paralelos de relave presencia de pirita ganga (cuarzo, limonita) aumentos 200X
- Foto N°6.- Sulfato ferroso calidad-1
- Foto N°7.- Sulfato ferroso calidad-2
- Foto N°8.- Solución final con ataque químico
- Foto N°9.- Solución de cabeza
- Foto N°10.- Cianuro destruido.
- Foto N°11.- Cianuro en reacción
- Foto N°12.- Ácido Caro en reacción
- Foto N°13.- Sulfato ferroso en reacción
- Foto N°14.- Polisulfuro en reacción
- Foto N°15.- Sulfato ferroso en reacción
- Foto N°16.- Se muestra el instrumental para el método de la A<sup>TM</sup>
- Foto N°17.- Muestras codificadas y preservadas enviadas a los diferentes laboratorios de Lima
- Foto N°18.- Blanco, muestras que sirven como patrón de referencia (Estándar primario como KCN)
- Foto N°19.- Espectrofotómetro, calibración de 0-100% de transmitancia con el blanco
- Foto N°20.- Equipo de Destilación de cianuros; Laboratorio de Espectrometría – UNI- FIGMM
- Foto N°21.- No hay una buena separación sólido-líquido, esto se debe a la adición sobrante y/o en exceso del reactivo sulfato ferroso
- Foto N°22.- Se observa una buena separación sólido-líquido, la destrucción se ha efectuado a valores favorables para el proceso
- Foto N°23.- Es la misma que la Foto N°22 pero en otra vista
- Foto N°24.- Se observa una ligera separación sólido-líquido, este método de análisis químico es algo nuevo y no se aplica todavía en ninguna empresa
- Foto N°25.- La cantidad de sólidos, denota la presencia de cianuros una más que la otra (solución de cabeza y solución destruida)
- Foto N°26.- Se tiene la muestra en reacción y el equipo utilizado

## CAPITULO I INTRODUCCIÓN

### 1.1.-Objetivos.

- \* Determinar el nivel de destrucción de cianuros y metales alcanzados por el reactivo sulfato ferroso monohidratado calidad-1, seguido de Peróxido de Hidrogeno (50%), aplicado a nivel industrial.
- \* La aplicación de nuevos métodos de destrucción de cianuros total y metales, que aseguren el cumplimiento de los límites permisibles exigidos por el Ministerio de Energía y Minas.
- \* Obtener el modelo matemático,  $C$  total ppm  $C$  vs tiempo (min) que represente la degradación del método elegido.
- \* Determinación del cianuro total aplicando un método normalizado internacionalmente como lo es el Standard Método de la ASTM.
- \* Estudio económico costo estimado de las pruebas de investigación y evaluación global de costo del proceso aplicado a nivel industrial.

### 1.2.-Importancia del estudio.

La gran toxicidad del ión cianuro, tanto en las aguas como en el aire es un factor determinante para que se tenga que adoptar medidas de control en el efluente proveniente del tratamiento de minerales de Oro.

El control de la degradación será medida en función a un análisis químico, debido a que en la primera etapa del tratamiento en planta, se generan compuestos y complejos fuertes de cianuros. El método de sulfato ferroso monohidratado calidad-1 + Peróxido de Hidrógeno (50%), elimina los complejos cianurados fuertes por precipitación y transformación a otros compuestos no tóxicos, esto hace que el efluente generado se encuentre libre de cianuro y de metales pesados.

## CAPITULO II

### ASPECTOS FUNDAMENTALES DEL TRATAMIENTO DE MINERALES SULFURADOS

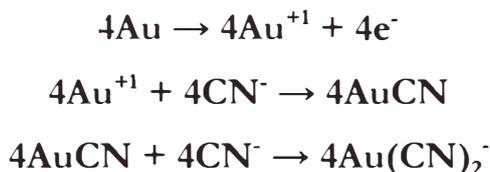
#### 2.1.- Aspectos Generales.

##### 2.1.1 El oro y el cianuro

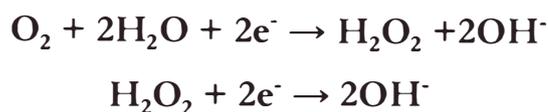
La lixiviación del Oro es un proceso electroquímico, en donde el Oro se disuelve en solución alcalina de cianuro y se oxida en tres etapas.

- La primera etapa se oxida para pasar a su estado Au(+1).
- En la segunda etapa forma un compuesto de AuCN, causando una temporal pasivación sobre la superficie del Oro.
- En la tercera etapa el compuesto formado adsorbe complejos de cianuro libre para formar Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>.

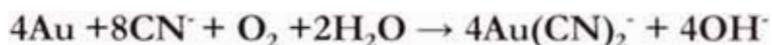
##### Anódica



##### Catódica



Resultando la Ecuación General conocido como la ecuación de Elsner.



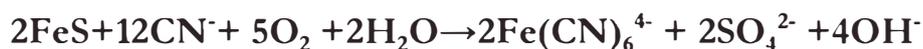
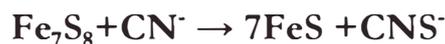
##### 2.1.2 Principales minerales sulfurados de hierro y su relación con el cianuro

La Pirita, Pirrotita, Marcasita, Calcopirita y Arsenopirita son probablemente los principales minerales de hierro encontrados en el procesamiento de minerales de Oro. La Pirita, Calcopirita y Arsenopirita son relativamente estables en soluciones oxigenadas en un amplio rango de pH, mientras que la pirita tiene un alto potencial de reducción estándar. Como resultado de ello es

generalmente no reactiva en las condiciones ligeramente oxidantes típicos de lixiviación con cianuro. sin embargo, la estructura cristalina de la pirita tiene una influencia significativa en su descomposición. La pirita framboidal es más reactiva que la pirita cúbica y se descompone, incluso en condiciones ligeramente oxidantes. La Marcasita se oxida mucho más rápidamente que la pirita. La descomposición de los minerales mas importantes de sulfuro de hierro, es: Pirrotita > Marcasita > Arsenopirita > Pirita. La disolución de los sulfuros en soluciones alcalinas se incrementa con el aumento del pH. En el caso de la Pirita, una proporción del azufre presente es solubilizado en soluciones alcalinas formando sulfuro de iones. El grado de solubilización de azufre es influenciado por el hábito de cristal y la estructura de la pirita. Sulfuro de iones formado como resultado de la descomposición de los sulfuros se oxidan a tiocianato ( $\text{CNS}^-$ ), en la presencia de cianuro, y, más lentamente, a sulfato. La reacción a la forma de tiocianato puede describirse de la siguiente manera:



Pirrotita.



Las reacciones anteriores indican que en la descomposición de minerales sulfurosos, durante la cianuración crea dos fuentes de impurezas: los cationes metálicos y los compuestos de azufre.

De estas reacciones la disolución de los sulfuros de hierro en solución de cianuro se produce por un alto consumo de oxígeno y de cianuro debido a la formación de complejos de ferrocianuro y tiocianato.

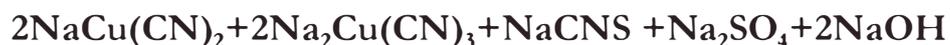
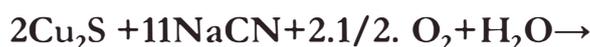
La presencia de minerales sulfurados en particular la pirrotita, produce un agotamiento de oxígeno y de cianuro que causa una dramática disminución en la cinética de lixiviación del Oro.

o todos los iones de sulfuro liberado reaccionan con el cianuro para formar tío cianato. Si el oxígeno está presente, algunos de ellos son oxidados a sulfato.

sin embargo, el sulfuro en la forma de  $S^{2-}$  también se adsorbe fuertemente en la superficie de Oro.

Minerales de sulfuro de Cobre, como Azurita, Chalcocita, Cuprita, Malaquita son fácilmente solubles casi por completo bajo las condiciones habituales de la

cianuración. Una reacción típica es la de chalcocita con cianuro:



Minerales de óxido de Cobre, como azurita y Malaquita, reaccionan de la



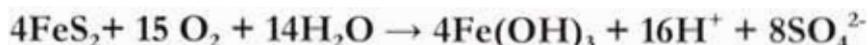
manera siguiente:



La pre-aireación se practica en operaciones de todo el mundo, con el fin de reducir el consumo de cianuro y lograr aceptable cinética de lixiviación de metales.

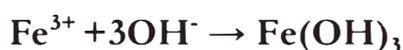
El objetivo de la pre-aireación es dar paso a la disolución de los sulfuros fácilmente solubilizados en soluciones alcalinas ligeramente oxidantes, para oxidar el sulfuro de iones sulfato, hierro férrico y precipitar hidróxido férrico. La Pirrotita y Marcasita resulta en la generación de un precipitado de hidróxido férrico y sulfato.





El ión sulfato formado, es termodinámicamente estable y no reacciona más con el cianuro y oxígeno.

Las siguientes reacciones explican el efecto de la reactivación alcalina durante la preoxidación de sulfuros de hierro en ausencia de cianuro.



La solución alcalina en la pre-oxidación también ataca el hierro para formar sulfuros alcalinos debido a que el sulfuro se descompone aún más a tiocianatos y sulfatos



Las reacciones anteriores indican la importancia de una adecuada pre-oxidación en un tiempo determinado. Si antes de la oxidación el tiempo es insuficiente, no todos los iones ferrosos generados serán convertidos en hidróxido férrico. El resto de iones ferrosos consumirá el cianuro y el oxígeno para formar ferrocianuros provocando la Pasivación de la superficie de minerales sulfurados de hierro.

La oxidación de compuestos ferrosos es incompleta debido a la oxidación que depende de la transferencia de masa de oxígeno a la superficie del mineral y este está en función de la concentración de oxígeno disuelto y temperatura. La concentración del Oxígeno disuelto se puede aumentar mediante el uso de oxígeno en lugar de aire, y por presión. El aumento de la temperatura aumenta

la solubilidad de sulfuros minerales, pero también disminuye la solubilidad del oxígeno.

## 2.2.- Tratamiento de minerales sulfurados según el contenido de Oro.

### 2.2.1 Presencia de Oro

A nivel mundial, para la industria minera la especie microscópica del Oro más importante es el Oro nativo. Este puede ser oro limpio, oro empañado oro revestido electrum, oro cuprífero.

En caso del Oro asociado a sulfuros existe una profusa e inconclusa discusión acerca de que si este Oro, generalmente invisible (no observable por la microscopía óptica), ocurre como partícula submicroscópica de Oro nativo, encapsulados dentro del mineral huésped o está en solución sólida dentro de la estructura de este. En algunos pocos casos el Oro asociado a otros minerales es visible: observable a simple vista (granos mayores que 0.5mm) o mediante microscopía óptica (diámetro mínimo  $1\mu$ ) pero por lo general se trata de Oro “invisible” granos con diámetro  $<1\mu < 10.00$  .

**-Oro libre.-** Es aquel que posee bordes de contacto propios con los otros minerales ejemplo: el Oro intersticial, el Oro en Vetillas, el Oro en arcillas o en limonitas etc. El Oro libre frecuentemente es de mayor tamaño que el encapsulado la clasificación por tipo de ocurrencia es independiente de la granulometría

**-Oro encapsulado.-** Es el que se encuentra alojado al interior de otro mineral de tamaño bastante mayor, sin bordes de contacto propios con los minerales vecinos.

**-Oro grueso.-** Que viene a ser el oro aluvial en forma de pepitas, el oro filoniano en forma de escamas o hilos, hasta un tamaño no menor a 0.2 mm

## 2.2.2 Tratamiento Metalúrgico

**-Concentración gravimetrica.-** El Oro será recuperado del resto de minerales que lo acompañan mediante separadores gravimetricos, que aprovechan la diferencia de peso de los minerales de la mena, los mas conocidos son los Jigs, mesas vibratorias, concentradores helicoidales, posteriormente el Oro concentrado gravimetrico se recuperara por amalgamación con mercurio.

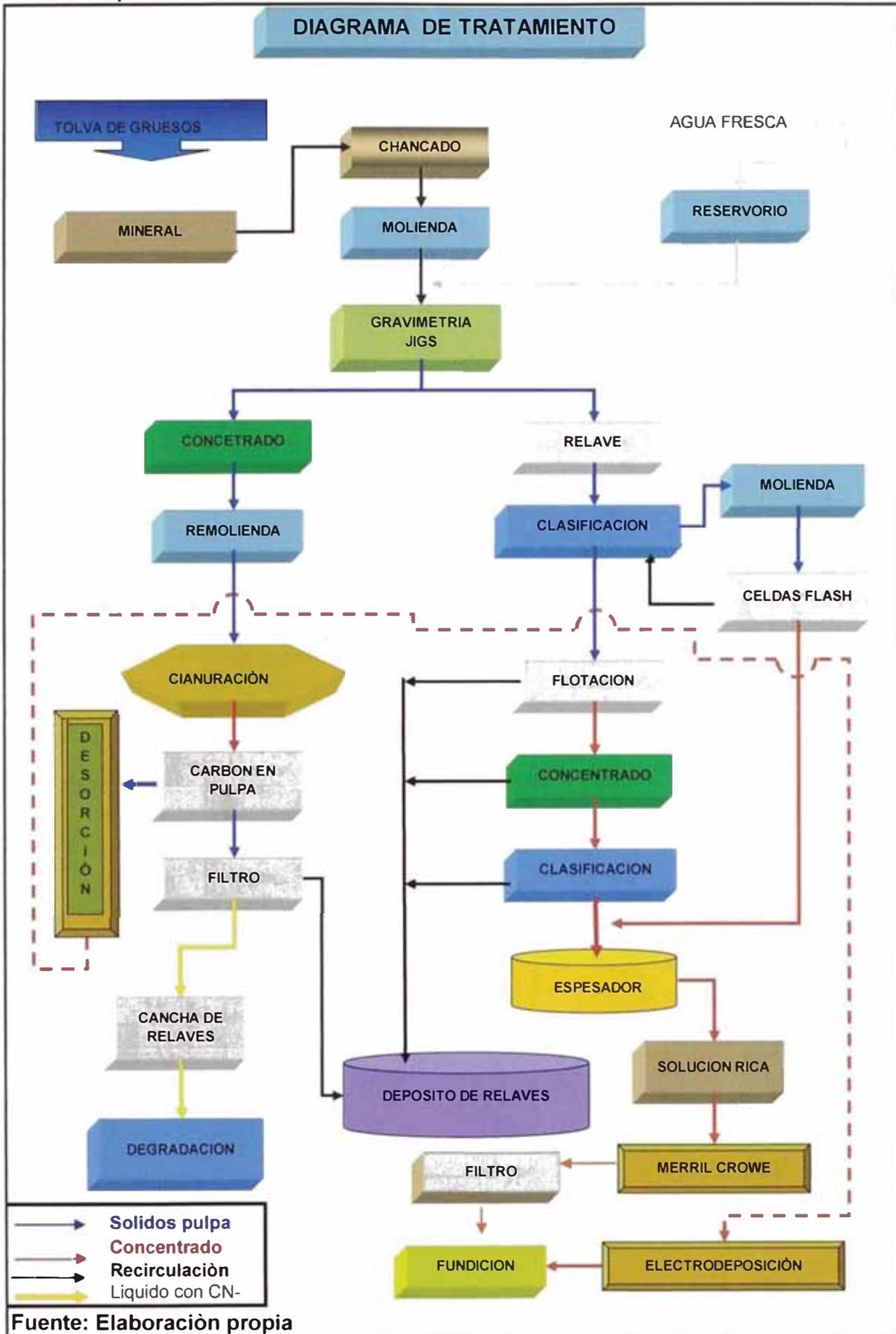
Este método de tratamiento es recomendado para zonas de oxidación, depósitos de Oro en placeres, Oro libre filones, previa molienda que contenga Oro de **grano grueso**.

**-Cianuración.-** Este método es recomendado para el tipo de tratamiento de Oro diseminado de grano muy fino, mediante la lixiviación del metal con cianuro seguido de la recuperación del Oro con polvo de Zinc (merrill crowe) ó carbón activado y electrólisis. La eficiencia de recuperación del Oro, depende de su granulometría y de la presencia de sulfuros como pirita, arsenopirita y chalcopirita que son cianicidas, por lo tanto la cianuración es ideal cuando el Oro de **grano fino** esta asociado mayormente con cuarzo y con muy poco sulfuro.

**-Flotación.-** Este método generalmente se usa en depósitos de Oro asociados a sulfuros, el concentrado de Oro obtenido por flotación será tratado por cianuración, el Oro nativo y teluros de Oro de grano adecuado flotan como los sulfuros. Los granos mayores de Oro que no flotan por su gran peso específico serán recuperados por separado gravimètricamente.

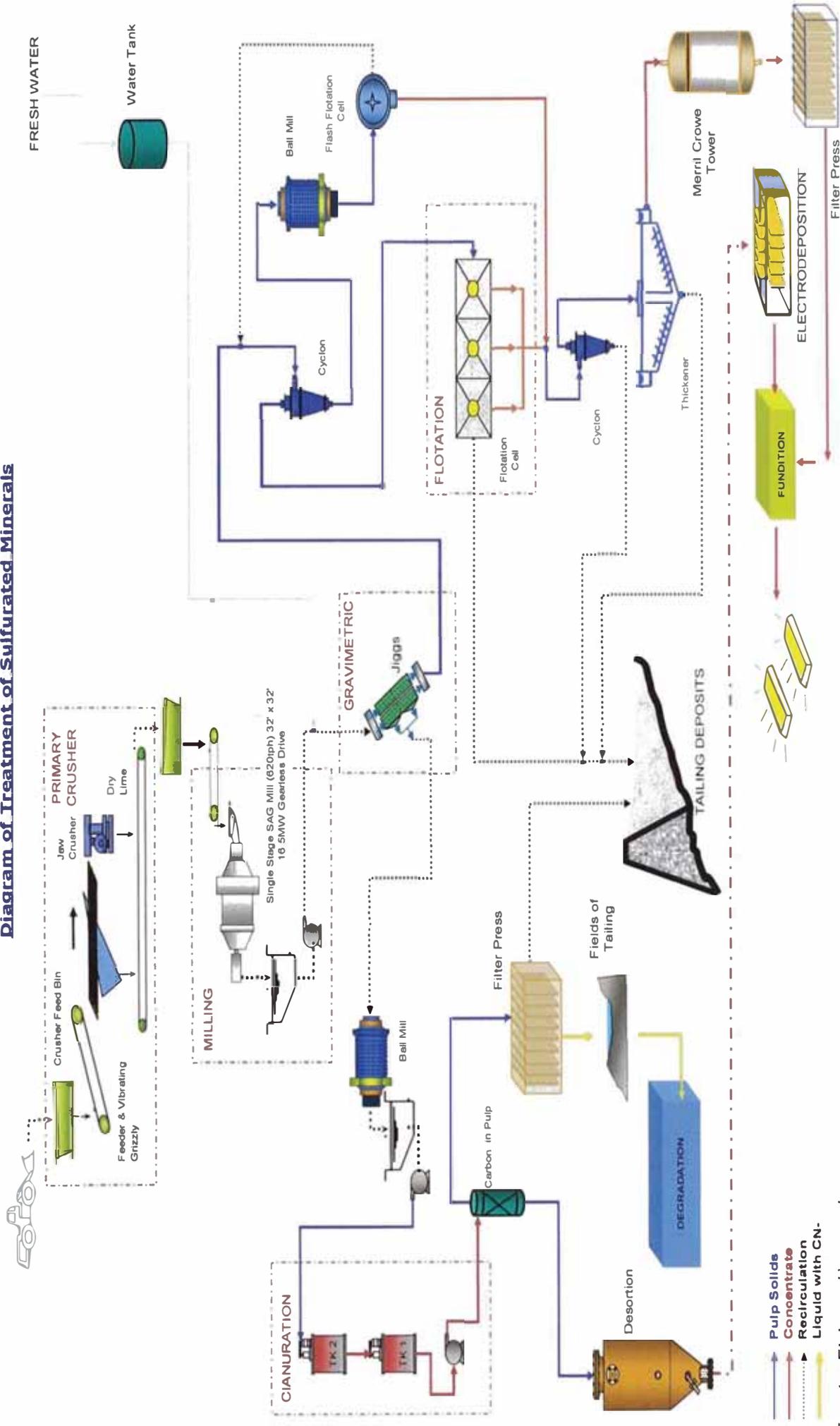
La recuperación metalúrgica adecuada del Oro depende del conocimiento previo, de su asociación con otros minerales, su grado de liberación y el tamaño de grano.

2.2.2.1.-Esquema del tratamiento



2.2.2.2.- Diagrama de flujo planta de tratamiento

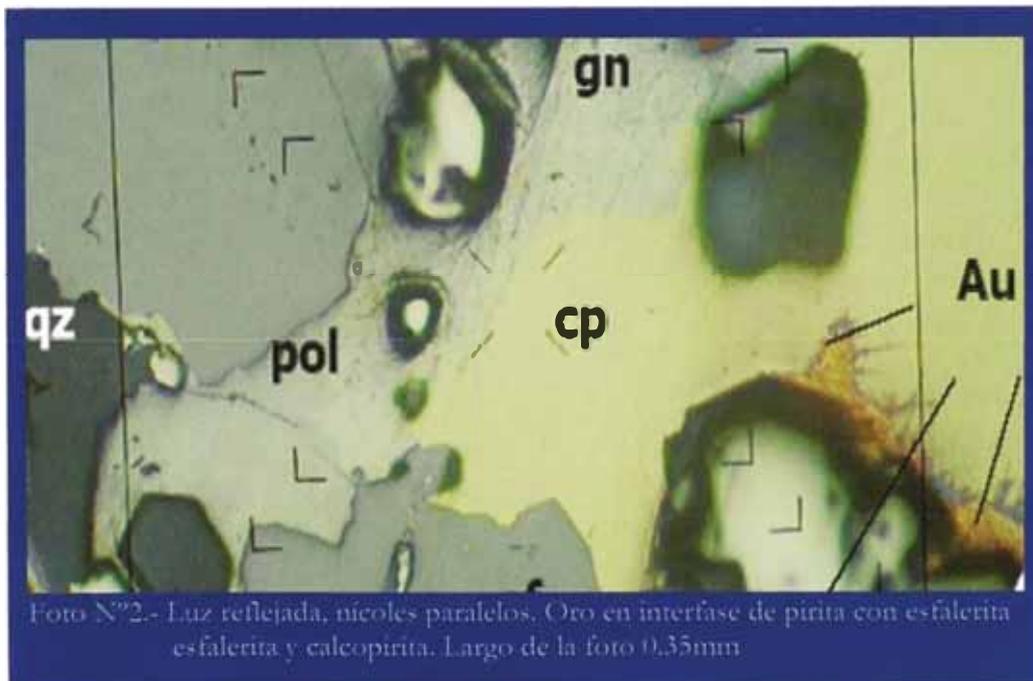
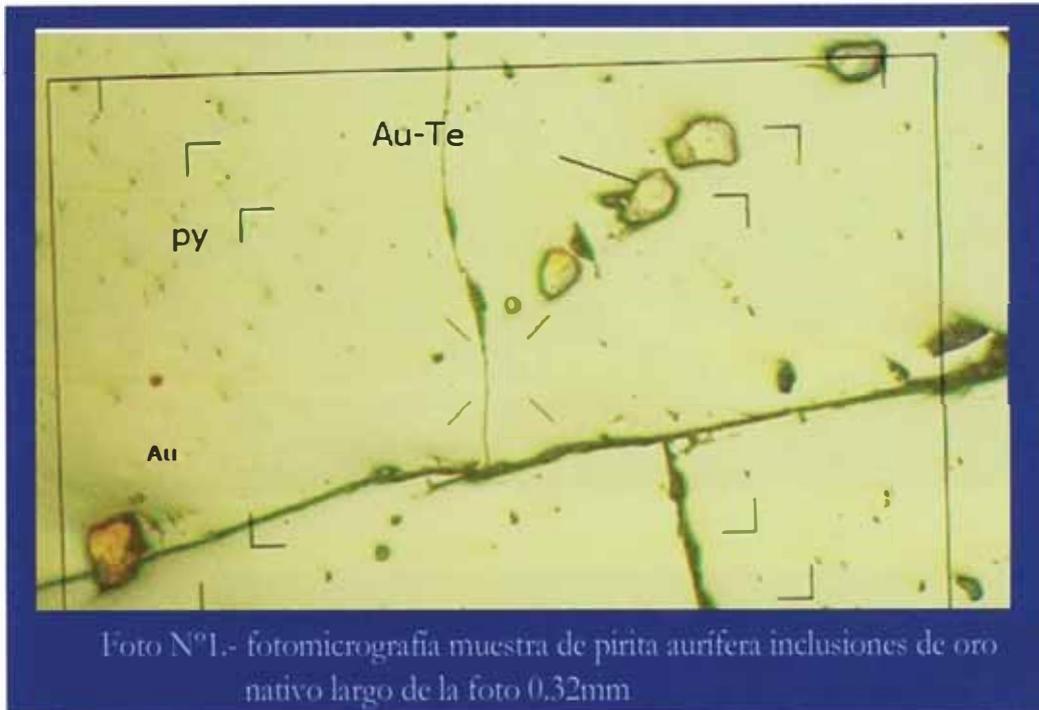
Diagram of Treatment of Sulfurated Minerals

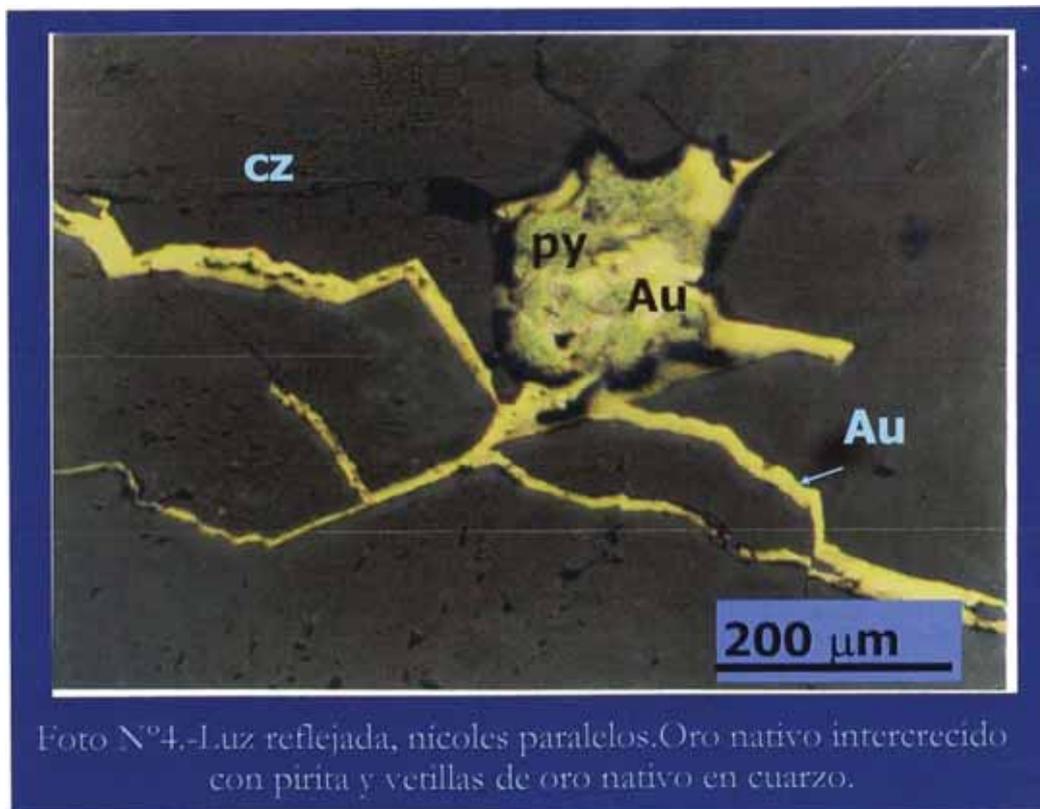
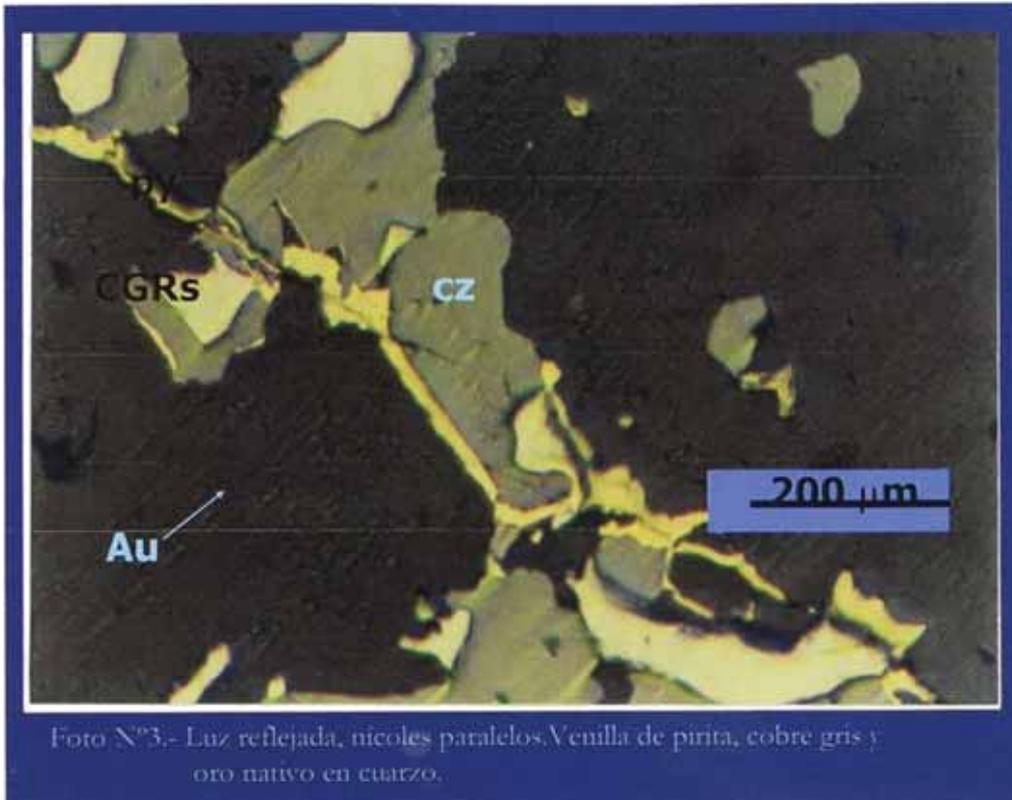


Fuente: Elaboración propia

e requiere al Oro totalmente libre para aplicar cualquiera de los procesos elegidos, esta “liberación” pasa por una etapa de evaluación de costo-beneficio, de acuerdo a estas decisiones se practican los procesos de Gravimetría y la Cianuración.

### MICROSCOPIA DE MINERALES SULFURADOS





### 2.3.-Residuos generados en el tratamiento de minerales sulfurados

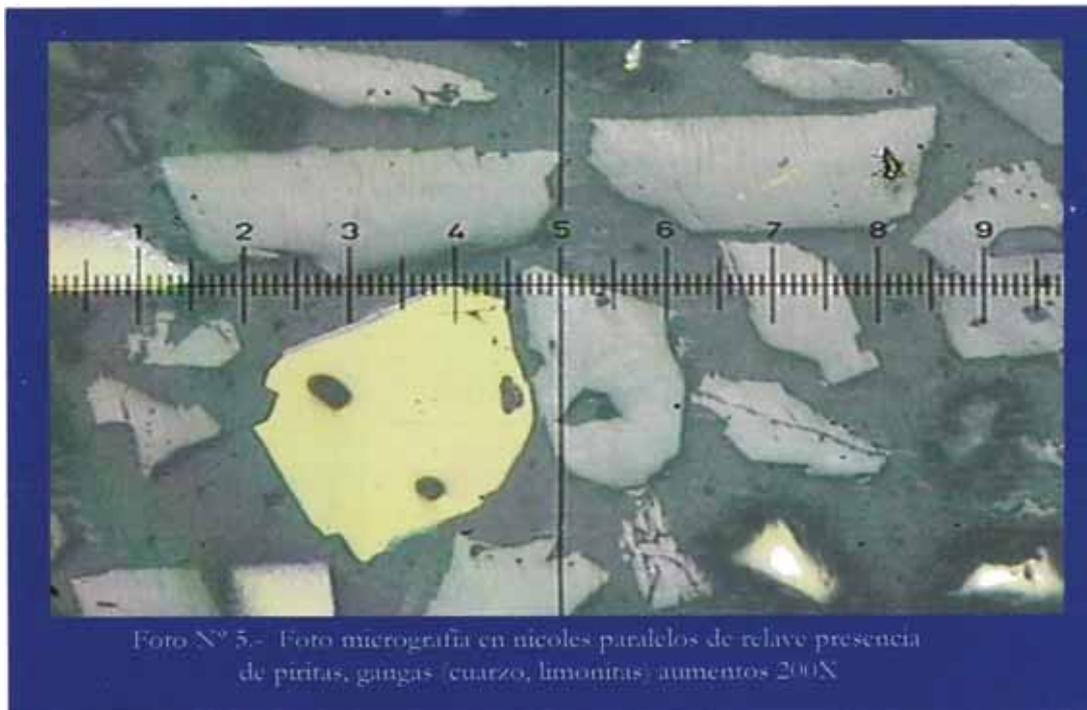
#### 2.3.1 Residuo sólido.

La pulpa de relave producto del procesos de cianuración, será llevado a un filtro para su separación sólido y líquido. El relave sólido se depositará en la presa de relaves y será transportado por camiones desde la planta para su posterior tratamiento.

#### 2.3.2 Microscopia del relave.

Tabla N°1.-Reporte cualitativo a -m200 + m325

Au,Ag gr/ton	FeS <sub>2</sub> %	CuFeS <sub>2</sub> %	PbS %	(Zn,Fe)S %	Gangas %
-	<b>80</b>	<b>1.7</b>	<b>4</b>	<b>3.5</b>	<b>10</b>



No se observa Au ni g. Estos pueden estar a -m400 ya sea como electrum o también separados. Los sulfuros presentes están ensamblados o en intercrecimiento, es decir calcopirita con esfalerita, pirita con esfalerita pirita con galena, esfalerita con galena.

Se sospecha que el oro que no ha sido recuperado puede también estar encapsulado en la piritita. Eso requiere hacer tal vez otro tipo de trabajo más exhaustivo (grado de liberación).

### 2.3.3 Residuo líquido.

Este residuo contiene principalmente, tres tipos de compuestos de cianuro: cianuro libre, cianuro débilmente complejado y cianuro fuertemente complejado. Juntos, los tres compuestos de cianuro constituyen el “cianuro total”.

Tabla N°2: Composición química residuo líquido

As mg/L	Au mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	CN <sub>total</sub> mg/L	CN <sup>-</sup> mg/L	pH
0.002	0.01	15	290	0.01	95	490	278	11

Los SSP (sólidos en suspensión en el líquido) es 38 ppm.

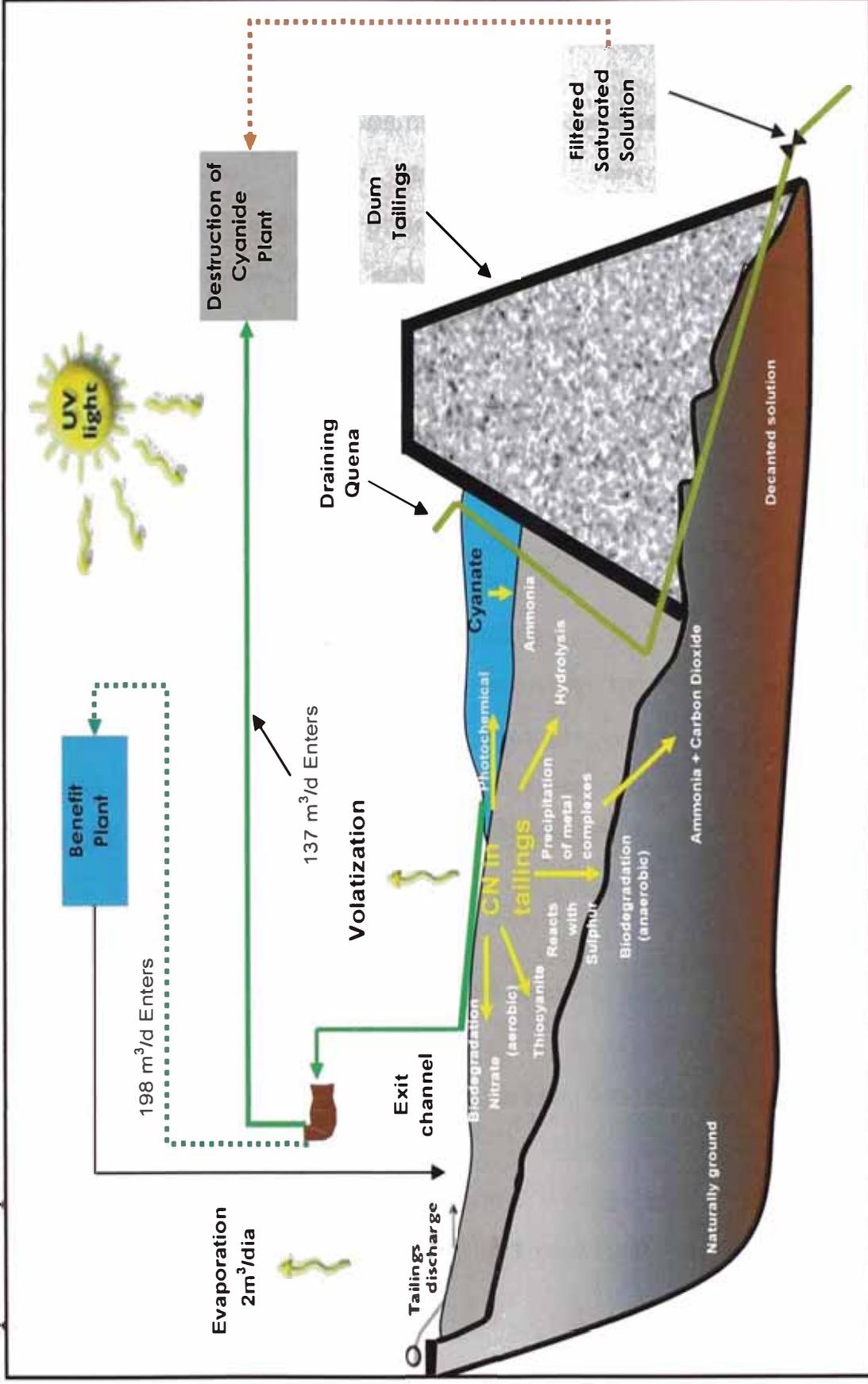
Tabla N°3: Contenido total de metales destruidos

Metal	Concentración mg/L	Volumen m <sup>3</sup>	Degradado Kg/día
As	0.002	198	0.00
Au	0.010	198	0.00
Cu	15.000	198	2.97
Fe	290.000	198	57.42
Pb	0.010	198	0.00
Zn	95.000	198	18.81
CN <sub>total</sub>	490.000	198	97.02
CN <sup>-</sup>	278.000	198	55.04

### 2.3.4 Parámetros físicos:

Flujo de pulpa que ingresa al depósito:	8.25 m <sup>3</sup> /h
Densidad de la pulpa:	1 350 g/l.
Contenido de sólidos en la pulpa:	35.90% sólidos
Toneladas de sólidos depositados	95.95 tmsd
Contenido de líquido en la pulpa	140.00 m <sup>3</sup> /día

### 2.3.5.- Esquema depósito de relave.



Fuente: Elaboración propia

## CAPITULO III METODOS DE DESTRUCCIÓN DE CIANURO

### 3.1.- Fundamento teórico de los métodos de destrucción de cianuro.

Se emplean cuatro formas generales de destrucción del cianuro:

- **Degradación natural.**- El principal mecanismo es la volatilización con posteriores transformaciones atmosféricas a sustancias químicas menos tóxicas. Otros factores como la oxidación biológica, la precipitación y los efectos de la luz solar también contribuyen a la degradación del cianuro.
- **Oxidación química.**- Los procesos de oxidación química para el tratamiento del cianuro incluyen el proceso con SO<sub>2</sub>/Aire (desarrollado por dos compañías mineras canadienses, INCO y NORANDA) y el proceso de tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrógeno, 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
- **Precipitación.**- La precipitación de cianuros estables se puede obtener mediante el agregado deliberado de complejantes 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 resultados del tratamiento.
- **Biodegradación.**- Los microorganismos (hongos) destructores de cianuro de sodio son organismos saprofitos, carecen de clorofila presentan células nucleadas contienen celulosa o quitina o ambas, fundamentalmente la acción destructora del hongo sobre la molécula del cianuro, se basa en la captación en su matriz celular de nitrógeno y captación y/o eliminación de carbono como CO<sub>2</sub>, rompiendo de esta manera la estructura molecular del cianuro de sodio.

El pH óptimo se debe determinar de manera experimental, debido a que los máximos índices de remoción de cianuro de metales se producen a diferentes valores de pH.

### 3.1.1 Proceso INCO.

El proceso está basado en la conversión de cianuros, utilizando una mezcla de  $O_2$  y aire en presencia de un catalizador de cobre soluble a un pH controlado.

#### Química del Proceso

El cianuro libre y los cianuros en complejos metálicos débiles (cianuros Wad) se oxidan a cianatos por el dióxido de azufre y el aire en presencia de un catalizador de cobre soluble de acuerdo a las siguientes reacciones:

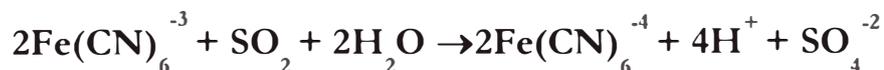


En donde "M" es un metal, por ejemplo Cu, Ni o Zn. Ocurre a pH alcalino alrededor de 8,0 a 9,0. Normalmente se usa Cal para controlar el pH debido a la formación de ácido en las reacciones.

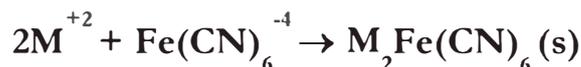
De la ecuación (3.1), 2.46 gramos de  $O_2$ , por gramo de cianuro  $CN^-$  (Wad) serán necesarios para la formación de cianatos, el  $O_2$  requerido en la reacción puede ser suministrado en forma de dióxido de azufre líquido, sulfito sódico o como metabisulfito sódico.

Se añade como catalizador, Sulfato de cobre pentahidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) la concentración puede variar 10% a 20% de la concentración inicial de cianuro  $CN^-$  (Wad). La remoción de complejos de cianuro con hierro se inicia con la

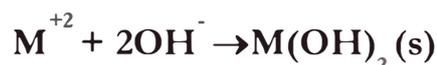
reducción de hierro del estado férrico al estado ferroso, de acuerdo a las siguientes reacciones:



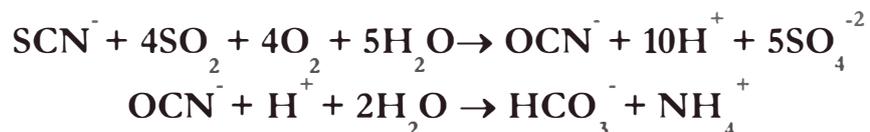
Luego se elimina el complejo de cianuro ferroso mediante precipitación ya sea con cobre, níquel o zinc (M) de acuerdo a la siguiente reacción general:



Los metales traza que permanecen en solución luego de la oxidación de los complejos débiles de cianuro con metales se precipitan como sus hidróxidos de acuerdo a la siguiente reacción generalizada:



La oxidación del tiocianato, y la hidrólisis del cianato se producen de acuerdo:

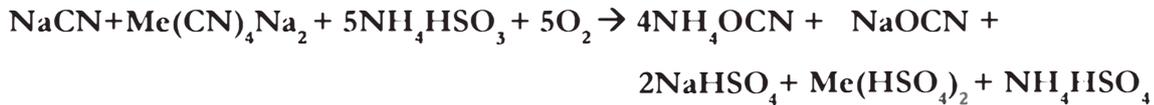
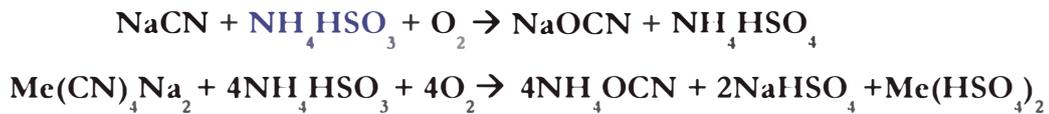


El proceso  $\text{SO}_2$ /Aire también destruye el tiocianato a cianato de acuerdo con la reacción anterior. Los cianatos y tiocianatos no están considerados en la legislación peruana, y no existen estándares internacionales para estos.

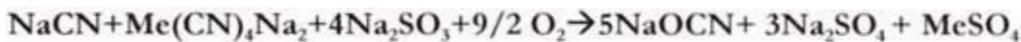
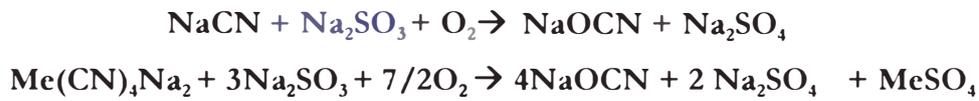
**Reductores químicos derivados del  $\text{SO}_2$ .** Los que son activos en la destrucción del cianuros y que pueden sustituir al bióxido de azufre y se usan eliminando los riesgos físicos como ambientales que implica el uso directo del  $\text{SO}_2$  y que son usados actualmente como el Bisulfito de Amonio, Bisulfito de Sodio, Metabisulfito de Sodio, Sulfito de Sodio y Tiosulfato de Amonio.

La destrucción de cianuros (libres o acomplexados) obtenida mediante el empleo de reductores químicos, se describe mediante esquemas reaccionales:

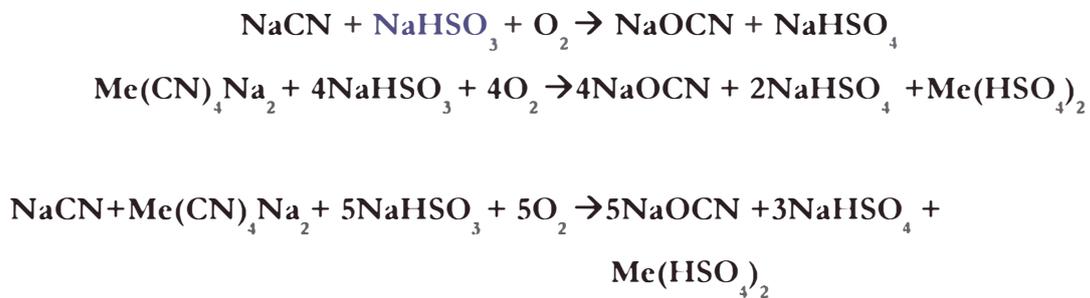
Destrucción de cianuros con Bisulfito de Amonio:



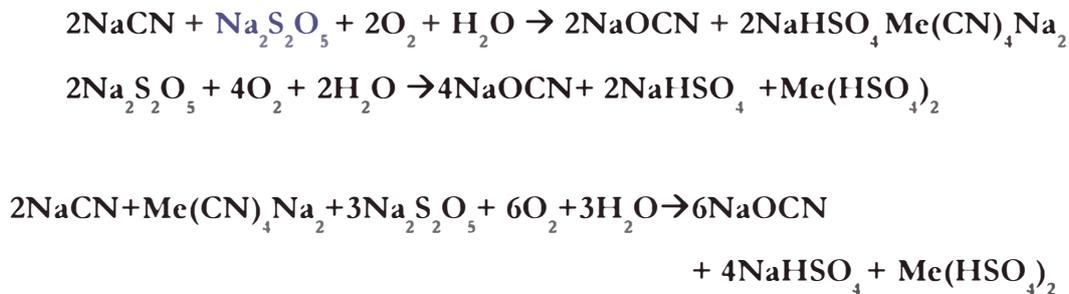
Destrucción de cianuros con Sulfito de Sodio:



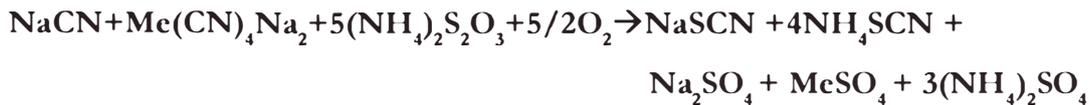
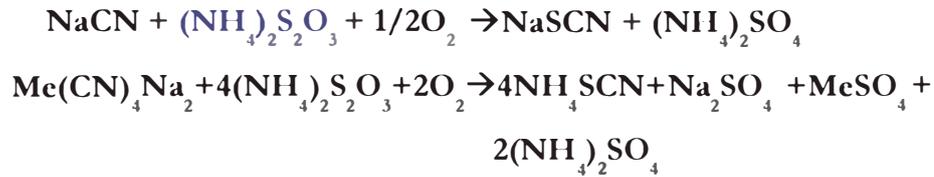
Destrucción de cianuros con Bisulfito de Sodio:



Destrucción de cianuros con Metabisulfito de Sodio:



Destrucción de cianuros con Tiosulfato de Amonio:



**Limitaciones del método.**- Una posible limitación es la necesidad de obtener una licencia para utilizar el método, el costo de construcción de una planta de destrucción de cianuro, la incapacidad del proceso para oxidar subproductos intermedios del cianuro, almacenamiento, manipulación, su agresividad química frente a la salud de los trabajadores y al medio ambiente.

También en el caso de uso de reductores químicos, se emplea  $\text{Cu}^{2+}$  como catalizador y es suministrado como  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (25 mg/l.) . u consumo depende de la cantidad de  $\text{O}_2$  que del contenido del Reductor Químico empleado; el valor constante 2.46 g  $\text{O}_2/\text{g de C}$  , es una consecuencia estequiométrica según puede observarse en la Tabla 4, la estequiometría considera la eliminación total de los cianuros.

Tabla N°4.-Consumo de materiales y costos de reductores.

Fórmula del Reductor	SO <sub>2</sub> /Mol de reductor(g)	Gramos de reductor /g de CN <sup>-</sup>	SO <sub>2</sub> /CN <sup>-</sup>	Costo del reductor \$U.S/ Kg CN <sup>-</sup>	\$U. S.Costo/Kg de SO <sub>2</sub>
NH <sub>4</sub> HSO <sub>3</sub>	64	3.81	2.46	1.63	0.66
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	64	4.85	2.46	2.69	1.09
Na <sub>2</sub> HSO <sub>3</sub>	64	4	2.46	1.94	0.79
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	128	3.65	2.46	2.03	0.82
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64	5.69	2.46	1.84	0.75

### 3.1.2 Proceso ácido Caro.

Es actualmente un proceso alternativo muy atractivo y novedoso para la degradación del cianuro, se alcanza reducciones muy altas de concentración de cianuro Total, en muy poco tiempo debido a su alta cinética o velocidad de reacción. Es un proceso altamente exotérmica, requiere de un enfriamiento para mitigar el calor en donde al  $H_2O_4$  (98%) se le agrega  $H_2O_2$ (50%). El producto puede alcanzar temperaturas de hasta  $120^{\circ}C$  a la temperatura ambiente.

#### Estructura Molecular del ácido Caro.

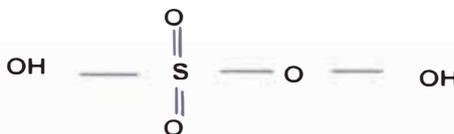
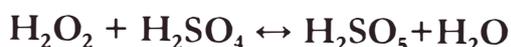


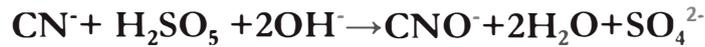
Tabla N°5.-Propiedades físicas del ácido Caro

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

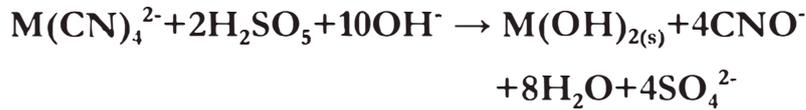
#### Reacciones Químicas:



El producto resultante es una solución de equilibrio mezcla de  $H_2O_5$ ,  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$  y no convertidos y  $H_2O_2$ , donde la distribución de estos componentes dependerá de la proporción molar de los reactivos utilizados para la generación del ácido Caro  $H_2SO_4$  :  $H_2O_2$  ratio molar. La oxidación del cianuro se produce de acuerdo con la siguiente reacción:



La oxidación de la debilidad de los complejos de metal-cianuro se produce de manera similar, de acuerdo con la siguiente reacción:



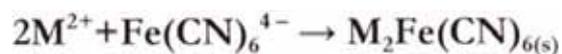
El cianato producido en las reacciones se hidroliza lentamente de acuerdo con la siguiente reacción:



in embargo, la utilización de un exceso de ácido Caro, puede oxidar el cianato a nitrógeno (o nitrato), evitando la producción de amoníaco, de acuerdo a las siguientes reacciones que dependen del pH.



Si el efluente contiene hierro complejos de cianuro, estos no se oxidan. En lugar de ello, se forma un precipitado insoluble de metal-hierro-sales de cianuro, donde el metal es comúnmente cobre, zinc y / o de hierro, según la reacción:



El tiocianato es también oxidado por el ácido Caro de acuerdo con la reacción:



Esta función puede ser ventajoso para la mejora de la eliminación de iones metálicos (que pueden estar presente en el efluente) de la precipitación, como agente complejante  $\text{SCN}^-$  se elimina.

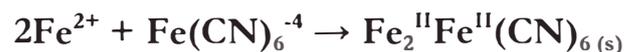
### 3.1.3 Proceso Sulfato Ferroso.

Este método es usado actualmente en muchas empresas mineras del medio y se recomienda para el tratamiento de efluentes con un alto contenido de Cianuro Total. Las condiciones óptimas para la eliminación de cianuro total requieren un pH de 5,5 a 6,5 y una relación molar de Fe:C >0,5. El Ferrocianuro de iones se muestra inestable en solución acuosa ácida, con una rápida oxidación a Ferricianuro ( $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)^3$ ) y la formación de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$  a valores de pH por debajo de 4, debido a la reacción entre el cianuro y el Sulfato ferroso se genera un precipitado insoluble llamado “azul de Prusia”,  $(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_3])$ , y está demostrado que es inestable en presencia de una solución alcalina, ya que se descompone rápidamente a valores de pH por encima de 7 formando ferrocianuro,  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{-4}$  en solución insoluble y varios óxidos de hierro.

Los iones de hierro en solución reaccionan con el cianuro libre para formar el complejo de ferrocianuro en disolución:

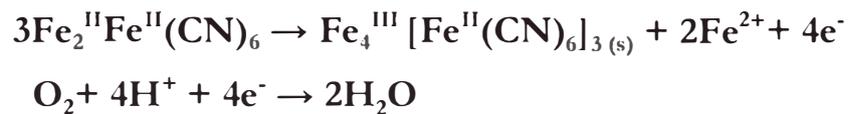


Un inconveniente del proceso representado en la ecuación anterior, con la formación de ferrocianuro es que se sabe, que es inestable en condiciones de alta temperatura, pH bajo, y luz ultravioleta. Una acumulación de ferrocianuro por otra parte, puede contaminar el agua subterránea natural, si hubiera escape de alguna solución.



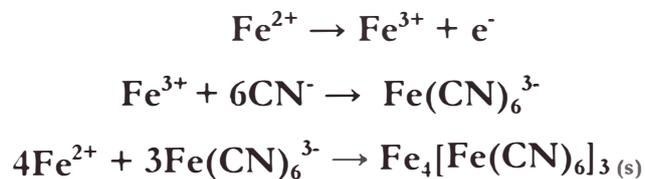
Cuando un exceso de sulfato ferroso se añade a una solución conteniendo cianuro, el cianuro puede ser inmovilizado como un precipitado insoluble,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , conocida como azul de Prusia.

El precipitado insoluble formado, absorbe rápidamente oxígeno del aire y se vuelve azul profundo, pasando a ferrocianuro férrico. El color azul vivo de estos compuestos se debe a una carga de transferencia de transición entre el  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{-4}$  y los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . El siguiente par redox podría ser responsable de la reacción mencionada.



in embargo, la reacción no es probable que sea simple, ya que hay una gama de azul de Prusia productos en función de las condiciones de solución. Uno de estos compuestos es el llamado azul de Prusia soluble,  $\text{MFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  ( $\text{M} = \text{K}$  ó  $\text{Na}$ ), que forma una solución coloidal con el agua.

Reacciones como las siguientes también puede ocurrir en cierta medida:

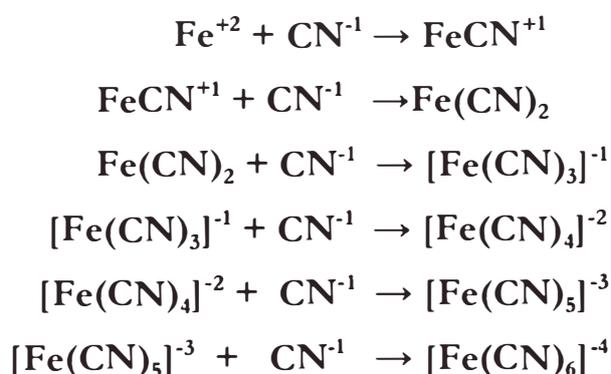


La identificación exacta de la forma en que el hierro precipita inicialmente es difícil, debido al corto período de tiempo durante el cual el precipitado existe antes de ser convertidos al azul de Prusia. Por otra parte, la química del hierro en forma de óxidos es compleja, con la existencia de una serie de posibles sustancias hidratadas  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  especies de diferentes colores.

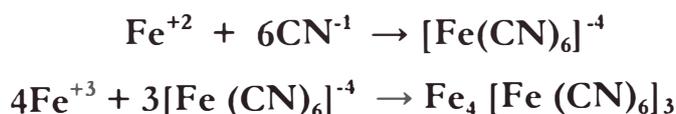
### Cinética de formación “Azul de Prusia”.

El azul de Prusia es una sal moderadamente soluble formada por tres moléculas del ión hexacianuro de hierro (II) y cuatro moléculas de hierro (III). Se produce en un medio ácido con una disolución de  $\text{FeSO}_4$  y el ión cianuro.

El hexacianuro de hierro(II), es un precursor de la formación del Azul de Prusia, y éste no se formará sin aquél. Se forma paso a paso, es decir, los iones cianuro se combinan con el hierro uno por uno:



El producto final de esta reacción no es el azul de Prusia, es simplemente el ión de cianuro de hierro soluble en agua que se combina con más hierro para formarlo. Este producto es absolutamente necesario para producir el Azul de Prusia. Finalmente se tiene las siguientes ecuaciones:



#### Azul de Prusia

El ión sulfato no interviene en la reacción. El ión cianuro puede conseguirse a través de una sal totalmente soluble como el cianuro de potasio ( $\text{KCN}$ ) o en equilibrio con su forma ácida ( $\text{HCN}$ ). Los cationes que acompañen al ión cianuro ( $\text{K}$  o  $\text{H}$ ) tampoco intervendrán en la reacción. El azul de Prusia no es muy soluble, tiene una constante de solubilidad  $K_{sp}$  que tiene un valor de  $10^{-84.5}$  su solubilidad depende en gran medida del pH, y es menos soluble en un

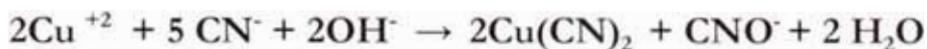
medio moderadamente ácido 2-6 de pH y por encima de pH = 4, aumenta la solubilidad.

### 3.1.4 Proceso Sulfato de Cobre

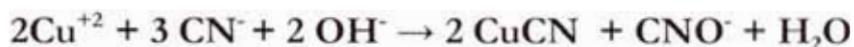
La mejor aplicación de este proceso, es con soluciones que contengan niveles de Cianuro Total por debajo de 300 ppm de C

Precipitación de insolubles de cobre-hierro y complejos de cianuro. El cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), es requerida como catalizador soluble, que suele ser añadido como una solución de Sulfato de cobre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  para proporcionar una concentración de cobre en el rango de 10% a 20%. Una vez terminada la reacción, los metales complejos con cianuro, como el cobre, el níquel y el zinc, se precipitan como compuestos metal-hidróxido.

La adición del ión cúprico como catalizador es usado para oxidar al ión cianuro libre para producir complejo cianurado de cobre y cianato.



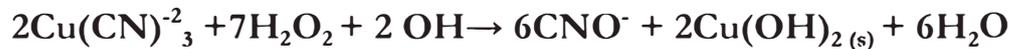
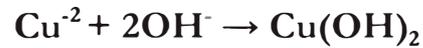
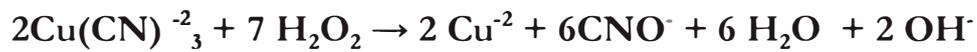
Si bien se considera que el cobre tiene 02 estados de oxidación en solución, el ión cúprico es inestable en presencia de cianuro por lo que parte de este se reducirá, para luego precipitar como cianuro cuproso



Si existe suficiente cianuro en la solución, el ión cuproso no precipitará estabilizándose en la solución (predominantemente en concentraciones bajas) como el complejo triciano cuprito.

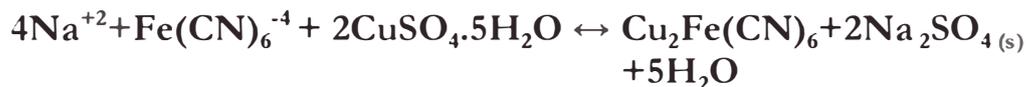
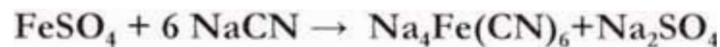
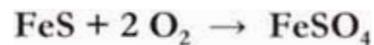


La reacción de este complejo  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$  con peróxido es:

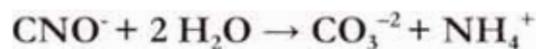


La precipitación de hidróxidos consume alcalinidad por lo que se debe adicionar más Cal para controlar el pH.

La reacción de formación y precipitación de los ferrocianuros se dan mediante las reacciones.



El cianato es hidrolizado para formar iones carbonato de amonio, los cuales se generan naturalmente en el medio.

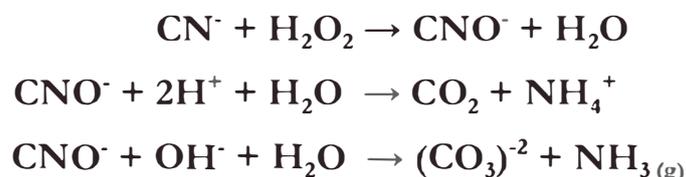


El proceso tiene un rango óptimo de 9.5 a 10 de pH. La velocidad de reacción se incrementa rápidamente con la temperatura y con la concentración de cianuro cada vez mayor.

En la práctica, si no se cuenta en la solución con  $\text{Cu} > 60$  ppm se debe adicionar sulfato de cobre como catalizador.

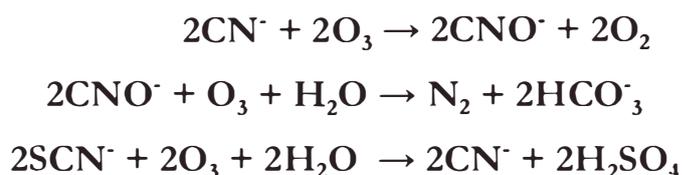
### 3.1.5 Proceso oxidación Peróxido de Hidrógeno.

El proceso es similar a la descrita para el proceso INCO, el peróxido de hidrógeno se utiliza en lugar del dióxido de azufre y el aire. Con este proceso, también se necesita un catalizador como el Sulfato de cobre ò Sulfato ferroso, el producto final de la reacción es el cianato. La aplicación del Peróxido de Hidrogeno, es más usado para remover metales pesados y en el tratamiento de soluciones cianuradas, en la oxidación de cianuro libre, Wad y cianuro de hierro. En este proceso las reacciones que nos permiten destruir el cianuro son:



El Peróxido de Hidrógeno oxida al cianuro libre, complejos de cianuro débilmente ligados (Wad), como el de Zn, Cd y Cobre.

El cianuro es bio-degradable, descomponiéndose a dióxido de carbono y amonio. El cianuro, cianato, y tiocianato pueden ser destruidos por el ozono.

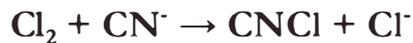


La biodegradación del cianuro es acelerada por la luz del sol y es impedida por las temperaturas invernales bajas. La oxidación de cianuro complejado con algún ion metálico (Ni, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Au, o Ag) tiene que ser ayudado por la luz ultravioleta, ya que sus constantes de la disociación respectivas son muy bajas (del orden de 10<sup>-31</sup> a 10<sup>-42</sup>).

### 3.1.6 Proceso Clorinación Alcalina.

Este método fue por mucho tiempo, el más aplicado en el tratamiento de efluente cianurado, pero que gradualmente ha sido sustituido por otros procesos y en la actualidad sólo se utiliza ocasionalmente. La Clorinación alcalina, es eficaz en el tratamiento de cianuro a niveles bajos, pero el proceso puede ser relativamente caro para operar debido al alto consumo de cianuro. La reacción del cianuro ocurre en dos etapas, la primera etapa en la que el cianuro se convierte a cloruro de cianógeno ( $\text{C} \text{ Cl}$ ), y el segundo paso en el que el cloruro de cianógeno se hidroliza a cianato, la reacción se lleva a cabo a un pH superior a 10,0 para garantizar el cloruro de cianógeno que es completamente hidrolizado a cianato.

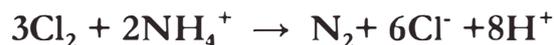
Una de las ventajas del proceso es que el sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) no es necesario su uso como catalizador, como con el dióxido de azufre y el peróxido de hidrogeno, los metales complejos con cianuro, como el Cobre, Plomo, Zinc y Plomo, precipitan como compuestos metal-hidróxido.



En presencia de un ligero exceso de cloro, el cianato hidrolizado, se transforma en amonio y carbonato en un tipo de reacción catalítica.



Si el exceso de cloro esta aún disponible, la reacción continúa en este caso, el amonio es oxidado totalmente a gas nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), en presencia de Cloro.

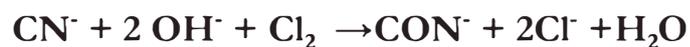


El Cloro además de reaccionar con el cianuro, cianato y amonio, también oxida al tiocianato, llevando a un consumo excesivo alto de cloro.

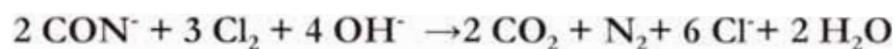


### 3.2.-Oxidación Química.

Como ejemplo de oxidación química se puede mencionar el caso del **Cianuro** el cual es un residuo venenoso que se presenta en soluciones líquidas o en forma sólida. Los residuos acuosos de cianuros que se producen en tratamiento de metales, se pueden tratar por oxidación química con una solución alcalina con Cloro, Hipoclorito y Peróxido de hidrógeno.



El cianato puede ser oxidado aún más con un exceso de cloro.



**Oxidante.**—Materia reactiva y peligrosa con tendencia a perder oxígeno, por lo que favorece la combustión. Los oxidantes más comunes son los peróxidos, oxígeno, cloro, cloratos, percloratos, nitratos y sales en general.

#### Características generales del Oxidante.

\*No sólo cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman químicamente.

\*Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la

materia orgánica.

\*Usualmente no generan barros/lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/ o disposición.

\*Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo ppb).

\*No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.

\*Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.

\*Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.

\*Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el Cloro.

Tabla 6.- Principales oxidantes usados.

<b>MÉTODOS DE TRATAMIENTO OXIDATIVO</b>	
<b>Oxidante</b>	<b>Efluente</b>
Aire (oxígeno)	Sulfitos (SO <sub>3</sub> )
	Sulfuros S <sup>-2</sup>
	Ion Ferroso
Gas Cloro	Sulfuros
Gas Cloro (+caústicos)	Cianuros (CN)
Dióxido de Cloro	Cianatos, pesticidas
Hipoclorito de Sodio	Cianuros, Plomo
Hipoclorito de Calcio	Cianuros
Permanganato de Potasio	Trazas de Plomo, Fenol,
	Pesticidas, Organosulfurados,
	Folmaldehído, Manganeso.
Peróxido de Hidrógeno	Fenol, Cianuros, compuestos
	de Azufre, Plomo

### 3.2.1 Peróxido de Hidrógeno

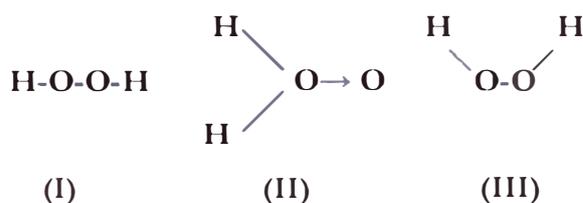
El peróxido de hidrógeno es extensamente usado gracias a sus características; es un oxidante seguro, eficaz, de gran alcance y versátil. Los usos principales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son oxidación para ayudar al control del olor y al control de la corrosión, oxidación orgánica, oxidación del metal y oxidación de la toxicidad. Los agentes contaminantes más difíciles de oxidar pueden requerir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

activados con los catalizadores tales como Hierro, Cobre, Manganeso u otros compuestos de metal de transición.

El peróxido de Hidrógeno puro, es un líquido diáfano como el agua miscible con el agua en todas las proporciones y soluble en muchos disolventes orgánicos en los cuales es soluble el agua .

Puesto que el Peróxido de hidrogeno al 100% no suele encontrarse en el comercio ni se prepara fácilmente, las constantes físicas de las soluciones acuosas tienen mayor utilidad que las del peróxido puro.

**Estructura.-** Hay dos estructuras posible para el peróxido de hidrógeno: la simétrica (I ò III) y la asimétrica (II)



Las mas favorables es la estructura I y III, estas explican la formación de Hidróxidos libres cuando el peróxido de hidrógeno es descompuesto por luz ultravioleta o por sales de Hierro (III). El peróxido de hidrogeno en determinadas condiciones (temperatura muy baja), tiene la estructura II.

**Condiciones de estabilidad.-** La estabilidad del Peróxido de hidrógeno depende del grado de pureza. Los principales factores que influyen en la descomposición del Peróxido de hidrógeno son 1) la temperatura; 2) La catálisis de vestigios de ciertos cationes; los más activos son los de elementos con más de una valencia, como el hierro, el cobre, el vanadio, el níquel el cromo y el manganeso: 3) ciertas superficies activas, especialmente superficies rugosas; 4) materia suspendida como partículas de polvo; 5) el pH; 6) la

radiación, especialmente la de onda corta. El efecto de los catalizadores catiónicos se ilustra en la tabla N°7.

Tabla N°7: Efectos de indicios de catalizadores en la descomposición del Peróxido de hidrogeno de 90%.

Ion añadido ppm	Rapidez de descomposición %/hora	Ion añadido ppm	Rapidez de descomposición %/hora
Ninguno	0.0008	0.01 Cr <sup>3+</sup>	0.003
0.02 Cu <sup>2+</sup>	0.002	0.10Cu <sup>2+</sup> +0.02Fe <sup>3+</sup>	0.024
0.10Cu <sup>2+</sup>	0.01	0.02Cu <sup>2+</sup> +0.10Fe <sup>3+</sup>	0.040
0.02 Fe <sup>2+</sup>	0.0015	0.10Cu <sup>2+</sup> +0.02Cr <sup>3+</sup>	0.010
0.10Fe <sup>2+</sup>	0.0075	0.12Cu <sup>2+</sup> +0.10Cr <sup>3+</sup>	0.020
0.02 Cr <sup>3+</sup>	0.0008		

Los metales finamente divididos, como la plata, todos los metales del grupo del platino y sus óxidos, el mercurio, el manganeso y sus óxidos, el cobalto, el hierro el cobre, el carbón activado, descomponen al Peróxido de hidrogeno rápida y completamente. La estabilidad optima para el Peróxido de hidrogeno de 90% corresponde a un pH de aproximadamente 4.

Si bien la mejor garantía para la estabilización del Peróxido de hidrógeno es una pureza elevada, hay sustancias que impiden o retardan la descomposición durante largo tiempo. La acción anticatalitica o estabilizante de dichas sustancias parece deberse a su capacidad para eliminar catalizadores positivos, ya formando complejos con iones de metales pesados, ya absorbiendo e inactivando esos iones. Numerosos factores influyen en la estabilidad del Peróxido de Hidrógeno. Los más frecuentes son las impurezas de metales pesados, en particular hierro, el pH y la presencia de estabilizadores.

**pH.-** El peróxido comercial se ajusta casi invariablemente a un pH menor de 5. El pH de estabilidad óptima para el Peróxido de hidrogeno sin

estabilizador depende de su concentración: 27.5%-pH 4.2; 35%-pH 3.7; 50%-pH 2.7; 70%-pH 1.5 y 90%-pH 0.1. Debe observarse que estos valores de pH se midieron con un potenciómetro Beckman (o equivalente) con electrodos de vidrios y calomel (tipo de fibra de asbesto). El pH óptimo para el Peróxido de hidrogeno determinado está influenciado por la naturaleza de los estabilizadores agregados.

**Estabilizadores.**- Los principales estabilizadores inorgánicos son: el Estannato de sodio, el oxido estánnico hidratado y el pirofosfato de sodio. Se han patentado varios estabilizadores orgánicos nuevos; el ácido dipicolínico que se usa de preferencia con ácido fosfórico y un fosfato alcalino como “hexanometafosfato” sódico (Calgon), y la polivinilpirrolidona. Se usan bases orgánicas heterocíclicas, con nitrógeno en un anillo seis miembros, para estabilizar el Peróxido de hidrogeno y otros compuestos peroxidicos. Durante años se han usado en la industria como estabilizadores el estannato sódico y el hidróxido de estaño hidratado.

**Almacenaje.**- Para mantener la estabilidad del peróxido ha de prestarse atención especial a la limpieza de la superficie del envase.

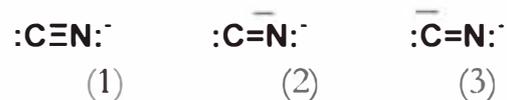
Para almacenaje o envío del peróxido el material preferido, aluminio de 99%, por lo general se lava o trata sucesivamente con solución diluida de soda cáustica, agua destilada o desionizada, ácido nítrico de 35% y agua destilada o desionizada. Para almacenaje de corto tiempo se usa acero inoxidable tipo 316, con brillo de espejo, que se trata en la misma forma. El vidrio pirex de laboratorio se limpia por inmersión en ácido nítrico concentrado seguida de un lavado a fondo con agua destilada o desionizada. El tratamiento de los envases

de almacenaje se mejora dejándolos breve tiempo llenos de peróxido antes de su uso definitivo.

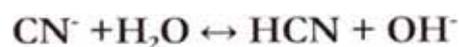
### 3.3.-Estudio general de los complejos que presentan iones cianuro.

#### 3.3.1 Iones cianuro.

El ión  $\text{CN}^-$  tiene la estructura  $(\text{C}\equiv\text{N})^-$ , que puede escribirse como estructura electrónica (1), en resonancia con las estructuras (2) y (3).

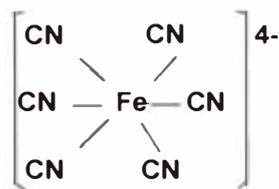


Cada par solitario de electrones en los átomos de nitrógeno, puede formar enlaces covalentes con otros iones o grupos. El grupo CN en los compuestos covalentes puede pues, representarse por  $-\text{C}\equiv\text{N}$  (grupo ciano o grupo cianogèno). Los cianuros inorgánicos, como los haluros, se clasifican en tres grupos: cianuros iónicos sencillos, cianuros esencialmente covalentes y cianuros dobles o complejos. Se sabe que el ión cianuro existe en el estado sólido sólo en los cianuros de los metales alcalinos (sodio, potasio, rubidio y cesio) y el talio univalente; las estructuras de los cianuros sólidos de los metales alcalinotèrreos no se han estudiado aún. Las sales sencillas de los metales alcalinos,  $\text{M}^+\text{CN}^-$ , cristalizan a las temperaturas ordinarias con la estructura del cloruro de sodio o (en los cianuros de cesio y talio) con la estructura del cloruro de cesio. Los cianuros iónicos, como sales de un ácido muy dèbil, están en gran parte hidrolizados en solución acuosa, que da reacción alcalina



Los cianuros dobles o complejos son muy numerosos y en general figuran entre los complejos más estables conocidos. Son compuestos de coordinación que contienen aniones en los cuales los grupos cianos están coordinados por

intermedio del átomo de carbono con el átomo metálico central. Los más conocidos son los ferrocianuros y ferricianuros, mejor llamados hexacianoferratos(II) y hexacianoferratos(III), como  $K_4[Fe(CN)_6]$  y  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Se conocen también complejos que contienen más de un átomo metálico en el anión, y otros que contienen el grupo NO o el  $NH_3$  además del CN. Como otros complejos fuertes, casi todos los cianuros complejos no muestran las propiedades del ion cianuro ni las del átomo metálico central. Así, el ferrocianuro de potasio o hexacianoferrato (II) de potasio,  $K_4[Fe(CN)_6]$ , que puede formarse por reacción del cianuro de potasio y una sal ferrosa, se disocia en solución acuosa principalmente en cationes  $K^+$  y aniones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . La solución no da las reacciones químicas de los iones ferrosos y cianuro, y el hierro, positivamente cargado, emigra (en el complejo) al electrodo positivo. Este comportamiento se explica por la estructura coordinada estable del anión, que es representado de una manera convencional como sigue, aunque en realidad existe resonancia.



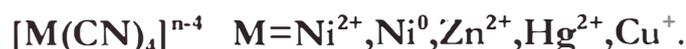
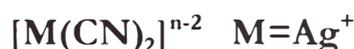
Casi todos los cianuros complejos se preparan mezclando soluciones de dos sales sencillas que posean el ión cianuro (común). La preparación de los aniones de los cianuros complejos es semejante a la formación de los hidroxianiones complejos por la reacción de hidróxidos anfóteros con una base fuerte. Así, la reacción del hidróxido de cinc con un hidróxido alcalino es semejante a la reacción del cianuro de cinc con un cianuro:



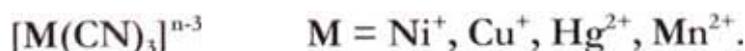


En ambos casos se forman los aniones complejos,  $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$  y  $[\text{Zn(CN)}_4]^{2-}$ . Por la coordinación de grupos negativos alrededor del ion central de cinc en número suficiente para producir un complejo relativamente estable de carga negativa. Los cianuros complejos se forman también por reacción del ion cianuro con ciertas sales insolubles, con algunos hidróxidos metálicos y con ciertos metales en presencia de oxígeno del aire.

En general, el número de coordinación (número de grupos coordinados alrededor de un ion metálico central) es 2, 4, 6 u 8; estos números de grupos permiten disposiciones especiales simétricas. Los números 6 y 4 son los más usuales, y en algunos casos se conocen números de coordinación de 3, 5 y 7. por ejemplo: si M representa el ion metálico central y n su estado de valencia, puede representarse la composición de algunos de los cianuros complejos muy conocidos por las fórmulas generales:



El ión cianuro forma complejos tan estables, que en la mayoría de los casos se alcanza el número de coordinación máximo del ion metálico central. Así, el molibdeno y el wolframio alcanzan el número de coordinación extraordinario de 8 en los compuestos  $\text{K}_3[\text{Mo(CN)}_8]$ ,  $\text{K}_4[\text{Mo(CN)}_8]$  y  $\text{K}_4[\text{W(CN)}_8]$ . Alguna que otra vez se observan cianuros complejos con el número 3 de coordinación y pueden representarse por la fórmula general:



Estos aniones son inestables, están coordinadamente insaturados y pueden absorber por adición monóxido de carbono, óxido nítrico y otras moléculas neutras. Se han preparado también los llamados cianuros complejos "cero-valentes", por ejemplo:  $K_4 [Ni(CN)_4]$  y  $K_4 [Pd(CN)_4]$ .

Casi todos los aniones de cianuros complejos están ligeramente disociados en sus partes componentes. Por ejemplo: si M es un ión metálico que forma el complejo  $[M(CN)_2]^-$ , entonces:



Aplicando la ley de las masas,

$$K = \frac{[M^+][CN^-]^2}{[M(CN)_2]^-}$$

Esta constante de equilibrio se llama constante de **inestabilidad**, ya que es una medida del grado en que está descompuesto el ion complejo. En el caso del ion dicianoargentato(I),  $[Ag(CN)_2]^-$ , el valor muy pequeño de la constante de inestabilidad ( $10^{-21}$ ) muestra que la disociación es muy pequeña.

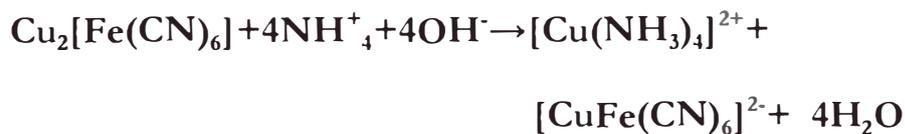
La gran estabilidad de muchos de los cianuros complejos se utiliza en la extracción del oro y la plata de sus minerales. Así el oro, un metal "noble", insoluble en los ácidos oxidantes comunes, se disuelve fácilmente en una solución del ion cianuro en presencia de oxígeno atmosférico para formar iones complejos, quizás principalmente  $[Au(CN)_2]^-$  con algo de  $[Au(CN)_4]^-$ .

En presencia de grupos coordinantes, el depósito de iones metálicos de una solución puede provenir directamente de los aniones complejos o de la descarga del ion metálico solvatado derivado de la ligera ionización secundaria de aniones complejos como  $[Au(CN)_2]^-$ ,  $[Ag(CN)_2]^-$  y  $[Zn(CN)_4]^{2-}$ .

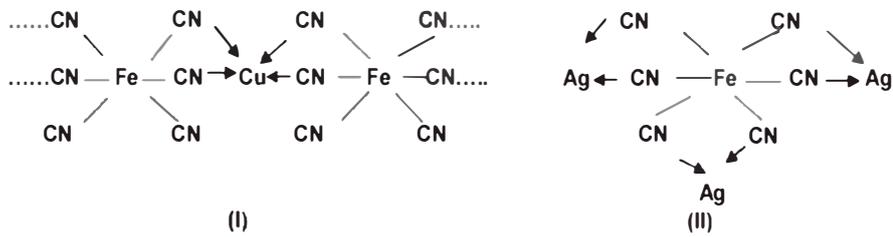
La diferencia de estabilidad de los aniones de cianuros complejos y de algunos iones metálicos sirve para separar esos metales. Así, un sulfuro alcalino no reacciona con  $K_2[Cu(CN)_4]$ , pero con el complejo menos estable  $K_2[Cd(CN)_4]$ ,

es precipitado el cadmio en forma del sulfuro insoluble, CdS. El sulfuro de níquel no es precipitado en una solución de cianuro por ser estable el anión complejo  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  pero los complejos correspondientes de cinc y manganeso dan los sulfuros insolubles respectivos. Los iones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  Y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  son relativamente estables y no son apreciablemente descompuestos por los ácidos fuertes, mientras que un tratamiento semejante causa la descomposición de los iones menos estables  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  y  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

Mientras que las sales alcalinas y alcalinotérreas del anión  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  son bastante solubles en agua y por evaporación de la solución producen cristales de color amarillo pálido bien formados, los productos de la reacción de soluciones de este anión con sales sencillas de los metales de la serie de transición y con el cobre (II) dan precipitados muy coloreados. Las propiedades físicas y químicas de esos compuestos, como el color, la estabilidad con los ácidos y otros reactivos y la rapidez de formación de esos complejos indican la formación de nuevos enlaces y centros de coordinación. Así, el compuesto insoluble cuya fórmula suele escribirse  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  reacciona con una solución diluida de amonio como sigue:



Esta reacción muestra que la mitad de los iones cúpricos están coordinados de alguna manera en el anión complejo, y que el compuesto original puede representarse por la fórmula  $\text{Cu}[\text{CuFe}(\text{CN})_6]$ . Se cree que los pares solitarios de electrones sobre los átomos de nitrógeno de algunos de los grupos de cianuro muy estables se coordinan con el ión cobre, con formación de un anión "gigante" o "supercomplejo" (I).



El cobre y el hierro muestran sus números de coordinación estable 4 y 6 respectivamente. La sal de plata correspondiente,  $\text{Ag}[\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$  puede formularse con el anión complejo (II)

### 3.3.2 Iones cianógenos.

Fue descubierto en 1821 como un componente del azul de Prusia. En estado libre su composición es  $\text{C}_2\text{N}_2$ . El cianógeno es extraordinariamente parecido en sus propiedades al cloro, Bromo y Iodo, formando los mismos compuestos que estos, y de la misma manera que una molécula de Cloro, se combina con una de hidrógeno para formar 2 moles de ácido clorhídrico:



Mientras que los cloruros presentan escasa tendencia a la formación de sales dobles, el cianógeno las forma con casi todos los metales, caracterizándose éstas por su solubilidad y capacidad de cristalización

$\text{AgK}(\text{CN})_2$  cianuro de plata y potasio. Todos estos cianuros dobles son descompuestos en frío por los ácidos diluidos, en ácido cianhídrico sal metálica:



El cianógeno sirve de material de partida para la producción de tiocianatos orgánicos complejos, útiles como insecticidas.

Los haluros de cianógeno;  $\text{XCN}$  son sólidos venenosos cristalinos que se volatilizan rápidamente con los álcalis, el cloruro de cianógeno forma cianatos, y el yoduro de cianógeno forma cianuros; el bromuro de cianógeno reacciona como el cloruro o como el yoduro, según las condiciones:



in embargo, con los sulfuros de los metales alcalinos, el bromuro de cianógeno reacciona como el cloruro de cianógeno para formar tiocianatos:



Los haluros de cianógeno reaccionan con amoníaco y las aminas primarias para formar cianamida y sus derivados:



**Tabla N°8.- Propiedades del cianuro y su significado**

PROPIEDADES	SIGNIFICADO
Forma compuestos complejos, con los iones metálicos pesados.	Convierte en iones metálicos en solubles bajo condiciones en las que normalmente precipitarían. Reacciona con los metales de los materiales biológicos, impidiendo su buen funcionamiento biológico.
Estabilidad diferente de diversos complejos metálicos.	Afecta la facilidad con que el cianuro puede ser separado del metal, permitiendo la destrucción del cianuro y la precipitación del metal. Puede participar en la eliminación final del cobre, cianuro y ferrocianuro. En algunos procesos de destrucción del cianuro.
Formación de un precipitado insoluble con el cobre cuproso y los ferrocianuros de los metales pesados.	Puede dar origen al cobre coloidal reportado en los efluentes de plantas. El cianuro soluble es una forma más tóxica.
Oxidación a iones cianato y amonio por oxidantes químicos	Constituye una forma de eliminar el cianuro de los efluentes. Producción de ión amonio tóxico de los efluentes tratados de plantas auríferas. El efecto ambiental de cianato no es evidente.
Formación de Tiocianato por reacción con compuestos de azufre	Consumo del cianuro necesario en la operación de plantas. Mecanismo de detoxificación biológica.
Formación de cianuro de hidrógeno volátil a un pH bajo.	Se cree que es un mecanismo importante en la degradación natural del cianuro y como método de tratamiento de efluentes. Contribuye a las mermas en el análisis. Es la base para los métodos analíticos de destilación. La pre-aeración reduce la toxicidad en el bioensayo. Aumenta la separación del cianuro de los iones metálicos.

TABLA 9.-PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DE COMPUESTOS DE CIANURO Y SUS DERIVADOS

COMPUESTO	FORMULA	Peso Molecular (g)	S.G.	Punto de Fusión °C	Punto de Ebullición °C	Solubilidad en el agua (mg/L.)
cianuro de cadmio	Cd(CN) <sub>2</sub>	165.45		d 200		1.7 x 10 <sup>4</sup>
ferrocianuro de cadmio	Cd <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	454.65				i
dihidrato cianuro de cobalto I	Co(CN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	147	1872 (anhidro)	-211 <sub>2</sub> O 280	d300	41.8
ferrocianuro de cobalto II	Co <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	600.71				i
ferrocianuro de cobalto II	Co <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·xH <sub>2</sub> O	218.017				
tiocianato de cobalto	Co(SCN) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	229.14		-311 <sub>2</sub> O 105		
cianuro de cobre I	CuCN	89.56	2.92	473 (in N <sub>2</sub> )	d	i
cianuro de cobre II	Cu(CN) <sub>2</sub>	115.58		d		i
ferrocianuro de cobre I	Cu <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	402.57				i
ferrocianuro de cobre II	Cu <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O	866.74				i
ferrocianuro de cobre II	Cu <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·xH <sub>2</sub> O					
tiocianato de cobre II	Cu(SCN) <sub>2</sub>	179.7		d100	d	i
cianogeno	(CN) <sub>2</sub>	52.04	2.335 g/l. (g)	-27.5	20.7	4500ml/l.
cloruro de cianogeno	CNCl	61.47	1.186 g/l. (g)		12.66	sls
cianuro de hidrogeno	CN	27.03	0.901 g/l. (g)	-6	26	vs
tiocianato de hierro I	Fe(SCN) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	226.06		-14	d	vs
tiocianato de hierro III	Fe(SCN) <sub>3</sub>	230.09				vs
cianuro de plomo	Pb(CN) <sub>2</sub>	259.23				sls
ferrocianuro de plomo	Pb <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1135.55		-11 <sub>2</sub> O 100	120d	sls
ferrocianuro de plomo	Pb <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	680.38		-11 <sub>2</sub> O 100		i
cianuro de mercurio II	Hg(CN) <sub>2</sub>	252.63	3.996		d	9.3 x 10 <sup>4</sup>
tiocianato de plomo	Pb(SCN) <sub>2</sub>	323.35	3.82	d 190		5 x 10 <sup>2</sup>
cianuro de niquel	Ni(CN) <sub>2</sub>	110.75				i
tetrahidrato cianuro de niquel	Ni(CN) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	182.81		-411 <sub>2</sub> O 200	d	i
ferrocianuro de niquel	Ni <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·xH <sub>2</sub> O		1.892			i
cianuro de potasio	KCN	65.12	1.52	634.5		5 x 10 <sup>5</sup>
cianoargentato I de potasio	K[Ag(CN) <sub>2</sub> ]	199.01	2.36			2.5 x 10 <sup>5</sup>
ferrocianuro de potasio	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	329.26	1.85	d		3.3 x 10 <sup>5</sup>
ferrocianuro de potasio	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	422.41	1.85	-311 <sub>2</sub> O 70	d	2.78 x 10 <sup>5</sup>
tiocianato de potasio	KSCN	97.18	1.886	173.2	d500	1.77 x 10 <sup>6</sup>
cianuro de plata	AgCN	133.84	3.95	d 320		0.23
ferrocianuro de plata	Ag <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	535.56				0.66
ferrocianuro de plata	Ag <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	661.45				i
tiocianato de plata	AgSCN	165.95		d		0.21
cianuro de sodio	NaCN	49.01		563.7	1496	48 x 10 <sup>5</sup>
cianoaurita de sodio	NaAu(CN) <sub>2</sub>	272.02				s
cianoaurato de potasio	K[Au(CN) <sub>2</sub> ]	288.1	3.45			1.43 x 10 <sup>6</sup>
cianoaurato III de potasio	K[Au(CN) <sub>4</sub> ]	367.16		d 200		s
cianocadmato II de potasio	K <sub>2</sub> [Cd(CN) <sub>4</sub> ]	294.68	1.85			3.3 x 10 <sup>5</sup>
cianocromato III de potasio	K <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ]	324.41	1.71			3.09 x 10 <sup>5</sup>
cianocobaltato II de potasio	K <sub>4</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ]	371.42				s
cianocobaltato III de potasio	K <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ]	332.32	1.906	d		s
cianocuprato I de potasio	K <sub>3</sub> [Cu(CN) <sub>4</sub> ]	284.92		d		vs
cianoniquelato II de potasio	K <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O]	259	1.875	-11 <sub>2</sub> O 100		s
cianocuprato I de sodio	NaCu(CN) <sub>2</sub>	138.57	1.013	d 100		s
ferrocianuro de sodio	Na <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	298.92				1.8 x 10 <sup>5</sup>
ferrocianuro de sodio	Na <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·10H <sub>2</sub> O	484.04	1.458			3.19 x 10 <sup>5</sup>
tiocianato de sodio	NaSCN	81.07		287		1.4 x 10 <sup>5</sup>
cianuro de cinc	Zn(CN) <sub>2</sub>	117.41	1.852	d 800		s
ferrocianuro de cinc	Zn <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	342.69	1.85			i

d . se descompone

i insoluble

sls . ligeramente soluble

s : soluble

vs : muy soluble

### 3.3.3.-Generación de ácido cianhídrico.

El ácido cianhídrico existe en dos formas: la normal,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ , y la iso,  $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$ . Se conocen derivados orgánicos de los dos tipos,  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$  y  $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ . Los primeros suelen llamarse nitrilos (por ejemplo:  $\text{CH}_3\text{CN}$  acetonitrilo, en lugar de cianuro de metilo), y los segundos se llaman isocianuros, isonitrilos carbilaminas.

La volatilidad y la baja ionización del ácido cianhídrico se aprovechan para separar el ion cianuro de otros iones en solución. Así, una corriente de gas carbónico da una concentración suficiente del ion hidrógeno para convertir el ion cianuro en ácido cianhídrico, que es arrastrado fuera de la solución por un exceso de dióxido de carbono.

El ácido cianhídrico absolutamente puro es completamente estable, pero el ácido usual se descompone y se polimeriza al cabo de algún tiempo de almacenado. La presencia de agua en el ácido cianhídrico reduce la estabilidad. La descomposición es estimulada tanto en el material anhidro como en las soluciones diluidas por la adición catalizadora de los álcalis y compuestos de reacción alcalina.

El ácido cianhídrico se descubre en el aire por medio de un papel reactivo. El papel impregnado de bencina y acetato de cobre toma color azul en contacto con el ácido cianhídrico. Un papel preparado con soluciones de anaranjado de metilo y cloruro mercúrico toma color anaranjado o rosa con el ácido cianhídrico.

### 3.4.- Azules de cianuros de hierro.

La literatura sobre los cianuros de hierro es confusa y discutida. Todavía existe algún desacuerdo en lo que respecta a si los azules de hierro son ferrocianuros o ferricianuros. Al azul de Turnbull, preparado partiendo de una sal ferrosa y

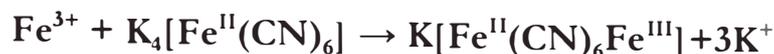
un ferricianuro alcalino, se le asigna antes la fórmula de un ferricianuro ferroso,  $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  o con el potasio reemplazando una parte del hierro ferroso,  $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ . Al azul de Prusia, preparado partiendo de una sal férrica y de un ferrocianuro alcalino, se le asignaba la fórmula  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  o también  $\text{KFe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ . Después se han identificado todos los azules como ferrocianuros o como ferricianuros. Conforme a unas de las teorías solamente puede existir un compuesto debido a la presencia de un sistema resonante.



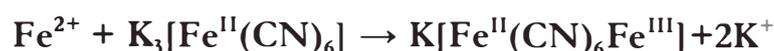
Los análisis con rayos X han aportado pruebas de que todos los azules tienen esencialmente la misma estructura cristalina cúbica en la cual átomos de hierro (que no pueden distinguirse como ferrosos o férricos) están dispuestos en los vértices de los cubos, con átomos alcalinos en los centros de cubos alternados

Las reacciones de formación de los azules son:

Azul de Prusia:



Azul de Turnbull:



### 3.4.1.- Ferrocianuros

Los Ferrocianuros tienen la fórmula general  $\text{M}^{\text{I}}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  donde  $\text{M}^{\text{I}}$  representa cuatro átomos monovalentes o grupos que puede ser reemplazado completamente o en parte por un número equivalente de átomos de otras valencias.

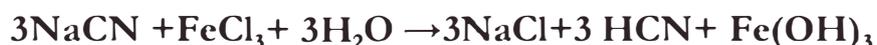
Los metales alcalinos, alcalino terrosos y ferrocianuros de amonio son solubles en agua. Típicos de esos son el ferrocianuro de potasio  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , ferrocianuro de calcio  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  y ferrocianuro de amonio  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Otros, en la que más de un metal alcalino o grupos presentes están como ferrocianuro amonio calcio  $\text{Ca}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6$  y el ferrocianuro potasio calcio  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  (ligeramente soluble en agua) Los ferrocianuros de los metales pesados son insolubles en agua.

En el caso de los ferrocianuros solubles, los ferrocianuros de metales pesados pueden mantener más de un metal en la posición  $\text{M}^1$ . Típico de metales pesados ferrocianuros de cobre  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , ferrocianuro de níquel  $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , ferrocianuro de Zinc  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , ferrocianuro de plata  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , ferrocianuro potasio cobre  $\text{Cu}_3\text{KFe}(\text{CN})_6$  y ferrocianuro potasio zinc  $\text{ZnK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

#### 3.4.2.- Ferricianuros.

El compuesto  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , es probable que no exista de esta forma simple y si existe sólo es momentáneo descomponiéndose rápidamente a hidróxido férrico y ácido cianhídrico, hipotéticamente, puede ser considerado como ferricianuro férrico,  $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ , un polímero de  $\text{Fe}(\text{CN})_3$  cuando, se asemeje al ion  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . En sustitución de ion férrico en ferri-ferricianuro con una cantidad equivalente de sodio, manganeso, níquel, cobalto, o otros metales, el ferricianuro se forma de la siguiente manera:



Los hidróxido férrico, en lugar del hidróxido ferroso, no reacciona con soluciones alcalinas de cianuros. Por esta razón, si una solución de minerales contiene compuestos férricos, como el sulfato férrico, el cianuro no es consumido debido a su presencia, siempre que el hierro se precipita como hidróxido férrico con la adición de un álcali antes de añadir cianuro.

### 3.5.-Compuestos derivados de la destrucción del cianuro.

#### 3.5.1.-Tiocianatos( $\text{SCN}^-$ )

El ión tiocianato forma series de complejos análogos a los complejos de cianuro, e incluso forma complejos con algunos elementos que no se sabe que formen complejos cianos.

El ion tiocianato en algunos complejos se coordina mediante el átomo de nitrógeno como grupo isotiocianato. Se conocen también compuestos de coordinación que contienen el ion cianato.

#### 3.5.2.-Tiocianógeno( $\text{SCN})_2$

Guarda la misma relación con los tiocianatos que el cianógeno con los cianuros. Es un compuesto inestable y tiene probablemente la estructura  $\text{N}\equiv\text{CS}-\text{SC}\equiv\text{N}$ . A la temperatura ambiente se oscurece y se hace viscoso, y a temperaturas más elevadas se convierte en un sólido de color rojo o anaranjado, que es un polímetro indeterminado.

#### 3.5.3.-Cianatos ( $\text{OCN}$ )

Los cianatos de los metales alcalinos y alcalino térreos son solubles en agua; los de los metales pesados son insolubles. Los más importantes de los cianatos alcalinos son los cianatos de sodio y potasio, que son muy semejantes por sus propiedades y su preparación. Son estables cuando están secos, pero se hidrolizan rápidamente transformándose en carbonatos y amoníaco en atmósfera húmeda o en solución acuosa.

### 3.5.4.-Compuestos que contienen NO ò NH<sub>3</sub> a la vez que CN.

Se llaman "cianuros sustituidos" o pentacianuros (compuestos pentacianos) cuando uno de los seis grupos cianos es reemplazado en un compuesto hexaciano por otro grupo. Así, el nitroprusiato de sodio, Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO].2H<sub>2</sub>O, cristales de color rojo pardusco, se prepara partiendo de un ferrocianuro soluble y ácido nítrico diluido, o de un ferricianuro soluble y ácido nitroso. Este compuesto sirve como un material de partícula comodo para otros derivados pentacianos del hierro y para descubrir el ion sulfuro en medios alcalinos por la formación de un color ,violeta rojizo. Se conocen también complejos pentacianos análogos de manganeso, rutenio y níquel que contienen NO. El grupo NO de los nitroprusiatos (sales estables) puede ser considerado como positivo y el hierro como divalente, en lugar de neutro el primero y trivalente el segundo como en los complejos inestables pentacianoamoniacoal y pentacianooacuo [Fe(CN)<sub>5</sub>X]<sup>2-</sup>, donde X = NH<sub>3</sub> ò H<sub>2</sub>O; el nombre preferible para los nitroprusiatos sería entonces el de pentacianonitrosonioferratos (II). El grupo NO<sup>+</sup> tendría el mismo número de electrones que el ion CN<sup>-</sup> o que el neutro CO y por consiguiente, funcionaria de una manera semejante en la coordinación. Sin embargo, el grupo NO<sub>2</sub> tiene que ser negativo

## **CAPITULO IV**

### **SELECCIÓN DEL METODO DE DESTRUCCION DE CIANURO**

#### **4.1.-Justificación**

La degradación del cianuro total y metales pesados utilizando el método de sulfato ferroso monohidratado calidad-1 seguido de peróxido de hidrógeno, oxida el cianuro libre y los complejos cianurados débiles de hierro, contenidos en los efluentes del tratamiento de minerales sulfurados conteniendo oro; pero a diferencia de otros métodos también elimina complejos fuertes de hierro, también precipita cationes de metales pesados que se encuentran en el efluente, esto hace que el efluente final generado se encuentre libre no solamente de cianuro, sino de metales pesados no deseados en los efluentes que se liberan al medio ambiente.

#### **4.2.-Materiales y reactivos.**

##### **Materia prima:**

La materia prima para el trabajo de investigación está constituido por los efluentes líquidos cianurados proveniente del tratamiento de minerales sulfurados, como resultado del proceso de cianuración de minerales de oro. Luego de que la solución lixivante de cianuro de sodio ha disuelto el oro del mineral, esta solución rica es tratada por el proceso Merrill Crowe para que precipite el oro.

Tabla 10.- Parámetros de concentración solución cianurada.

Elemento	Conc.Mínima	Conc.Màxima
CN total (ppm)	460.0	1200.0
CN libre (ppm)	165.0	390.0
Hierro (ppm)	150.0	720.0
Zinc (ppm)	100.0	200.0
Cobre (ppm)	14.0	45.0
Plomo (ppm)	0.5	1.0

### Reactivos Químicos

Los reactivos químicos que se utilizaron en las diferentes etapas de las pruebas metalúrgicas son:

- Sulfato ferroso monohidratado,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (20%)
- Sulfato de cobre pentahidratado,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . (5%)
- Peròxido de Hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (50%)
- Lejía (clorox).
- Àcido Sulfúrico (Q.P).
- Polisulfuro de sodio  $\text{NaS}_x$ . (10%)
- Cal,  $\text{CaO}$  (80% de pureza).
- Nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$  (0.05N)
- Nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$  (0.1N)
- Yoduro de potasio,  $\text{KI}$  (10%).
- Solución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (5%).
- Fenolftaleina  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ .
- NaCl grado reactivo
- Floculante magnafloc 1%
- Agua destilada

### **Materiales de laboratorio**

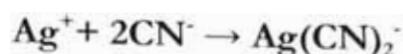
- Vasos de precipitado 200 ml.
- Probetas 5 ml.
- Buretas ambar de 50 ml.
- Pipetas 1 ml.
- Gotero 100 ml.
- Matraz 300 ml.
- Picetas 500 ml.
- Embudo de vástago corto.
- Bagueta de vidrio
- Papel Ipanema.
- Papel de filtro Whatman#42.
- Vaso de precipitados de 1l. y 4l.

### **Equipos de experimentación.**

- Agitador Magnético.
- Barras magnéticas.
- Agitador de hélice.
- Cronómetro.
- Medidor de pH.

### **4.3.-Determinación de cianuro libre.**

Se utiliza este método para concentraciones de cianuro mayores de 5 mg/l. (ppm) y en soluciones claras el método es rápido y fácil. La técnica se basa en la reacción del nitrato de plata con el ión cianuro en solución alcalina para formar el complejo soluble  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  según la reacción:

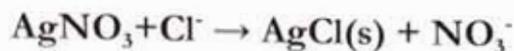


Cuando no queda más cianuro en solución, el exceso de plata precipita como  $\text{AgCN}$  o reacciona con el indicador (generalmente KI) para formar AgI. En ambos casos, el punto final de la titulación lo proporciona la aparición de una turbidez permanente, blanca o amarillo opalescente. En ausencia de un indicador y habiendo metales en solución, el método cuantifica el cianuro libre, los cianuros de zinc y una parte (< 10 %) de los cianuros de cobre. Para evitar la sobreestimación del cianuro libre contenido en soluciones de cianuración con cobre, es necesario adicionar como indicador un mililitro de KI al 5 %. Además del uso de otros indicadores (rodamina), es posible detectar el punto final de la titulación por medio de un electrodo específico para  $\text{Ag}^+/\text{S}^-$ , el cual registrará, por medio de un potenciómetro, la lectura en mV de la solución. En el momento en que el cianuro libre se agota, se presenta un cambio brusco en la pendiente de la curva mV contra tiempo, el cual nos indica el punto final de la titulación. Como en todas las técnicas de volumetría, se recomienda realizar la titulación tres veces y sacar un promedio del resultado. En la titulación de soluciones en las que además de oro y plata existe una gran diversidad de iones, se recomienda el uso del indicador yoduro de potasio.

#### **VALORACIÓN DE NITRATO DE PLATA.**

Este método se basa en la reacción del ión cloruro con el ión plata para formar el precipitado blanco de Cloruro de plata. El punto final de la reacción puede detectarse usando como indicador una solución de cromato de potasio. Este indicador es usado debido a la formación del cromato de plata cuya baja solubilidad en agua es aprovechado para poder reconocer el punto final de la valoración.

### Reacciones principales:



### Preparación de reactivos

Preparación y valoración de una solución de nitrato de plata 0.1N.

Preparación:

- Pesar 16.988 g de nitrato de plata pura.
- Disolverla en agua destilada hasta completar 1litro.
- Guarda la solución en un frasco color ámbar para evitar su descomposición debido a la luz.

Valoración:

- Pesar entre 0.23 - 0.26 g NaCl grado reactivo.
- Disolver con 75 mL de agua destilada en un erlenmeyer.
- Agregar 5 gotas de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  al 5 %.
- Titular con la solución de Nitrato de plata recién preparada hasta que la coloración vire de amarillo a naranja.
- Calcular la normalidad de  $\text{AgNO}_3$  si el miliequivalente del NaCl es de 0.05845.

$$\text{Cálculos: } N(\text{AgNO}_3) = \frac{W(\text{g de NaCl})}{0.05845 \times V} = \frac{0.23}{0.05845 \times 39} = 0.1 \text{ N}$$

**Procedimiento:**

- Se toma 20 mL de muestra cabeza .
- Agregar 3 gotas de KI al 13%.
- Nitrato de Plata 0.1N

- Gasto de nitrato de plata 1.32 ml.



$$\frac{\# \text{Equivalente AgNO}_3}{1} = \frac{\# \text{Equivalente CN}^-}{2}$$

$$2 * N * V = \frac{W_{\text{CN}^-}}{26.017}$$

$$2 * 0.1 * 1.32 * 26,017 = W_{\text{CN}^-}$$

$$W_{\text{CN}^-} = 6,89\text{mg}$$

$$W_{\text{CN}^-} = 6,89\text{mg}$$

$$\text{Cianuro libre} = 6,89\text{mg} / 0,02\text{L} = 344\text{mg CN}^-/\text{L}$$

#### 4.4 Diseño experimental.

##### 4.4.1.-- Objetivo de la experimentación.

- Elegir los posibles métodos de destrucción de cianuros y metales pesados en el tratamiento de minerales sulfurados con alto contenido de hierro.
- Determinación de los valores óptimos de las variables controlables que representan la máxima degradación de cianuro y metales pesados.
- Determinar los rangos de operación del método elegido y su aplicación en el proceso industrial.

##### 4.4.2.-Técnica experimental.

Las técnica de destrucción de cianuro, esta basada principalmente en la oxidación del cianuros a cianato, nitrato, amoníaco y otros compuestos no tóxicos y eso de logra únicamente con un control químico rápido que permita rastrear, la destrucción en forma visible. Es decir un análisis químico único para los complejos de cianuro con el fierro.

esto se sumara un análisis químico de cianuros que permitirá visualizar en forma rápida la presencia de precipitados de Hierro (azul de Prusia) o precipitados de otro tipo estables y con contenido de cianuros, como lo veremos al final de este informe.

#### 4.4.3.- Preparación de la solución agotada.

La solución extraída, para la lectura de cianuro total, análisis de metales y el análisis químico serán reemplazadas con solución de cabeza y con el reactivo sulfato ferroso monohidratado calidad-1 al 15%. El mismo ratio de dosificación de este reactivo se uso para todas las pruebas de degradación

#### 4.4.4 Esquema del diseño



#### **4.4.5.- Tiempo de agitación.**

El tiempo de agitación de cada prueba esta en función al tiempo de residencia de cada tanque de agitación, es decir a lo que sería su aplicación a nivel industrial y a una velocidad de 322 rpm.

La elección de este tiempo, depende del costo de equipos y principalmente a la capacidad de tratamiento de la solución a ser destruida por día.

#### **4.5.-Desarrollo experimental.**

Lo primero que se determino al inicio de las pruebas fue, la calidad del reactivo que será aplicado a nivel industrial y también para las pruebas de destrucción de cianuros y metales, como el reactivo Sulfato ferrosos monohidratado calidad-1, de otro tipo de calidad como el sulfato ferroso monohidratado de calidad-2.

También en el mercado existen otros como el sulfato ferroso pentahidratado y heptahidratado, inicialmente antes de empezar con las pruebas ya, se tenía un informe de estos últimos nada favorables, es por eso, que se usó el sulfato ferroso monohidratado calidad-1 para ser comparado con otro (sulfato ferroso monohidratado) de calidad-2.

Luego de seleccionar el tipo de sulfato ferroso monohidratado, se procedió a la destrucción del cianuro con diferentes métodos.

Las pruebas se llevaron a cabo variando la concentración de los reactivos usados como catalizadores, el pH de la solución y el exceso del reactivo oxidante. Variables que maneja el operador en la Planta de destrucción.

#### 4.5.1.- Pruebas a realizar.

##### **Solución de cabeza 460 de cianuro total expresado en ppm de CN<sup>-</sup>.**

1.- Fuerza de degradación del reactivo Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 y calidad-2.

##### **Solución de cabeza 490 de cianuro total expresado en ppm de CN<sup>-</sup>.**

2.-Prueba de degradación del reactivo Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 usando 7.5 g de este reactivo.

3.-Prueba de degradación del reactivo Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 con 8.25 g de este + la adición de 2 ml. de Peróxido de Hidrógeno 50%.

##### **Solución de cabeza 1185 de cianuro total expresado en ppm de CN<sup>-</sup>.**

4.-Prueba de degradación del reactivo Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 con 12.3 g de este + la adición de 2 ml. de Peróxido de hidrógeno 50%.

5.-Prueba de degradación del reactivo Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 con 12.9 g de este + la adición de 2 ml. de lejía (clorox).

6.-Prueba de degradación del reactivo Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 con 13.5 g de este + adición de ácido caro 1:1.

7.-Prueba de degradación del reactivo Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 con 2.6 g de este + adición de 3 ml. Polisulfuro de sodio.

#### 4.5.2.- Variables de control.

Las variables de proceso asumen valores dentro de un rango determinado experimentalmente y durante el rango de validez del modelo a encontrar. Las variables manejados en el proceso de destrucción de cianuros y metales son:

Concentración Sulfato de hierro monohidratado calidad-1.

pH.

- Tiempo (horas).

Concentración ppm.

#### 4.6.- FUERZA SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO CALIDAD-1 Y CALIDAD-2

##### PROCEDIMIENTO:

-Se tomo 2.5 l. de solución cianurada con una concentración de cianuro total de 460 ppm para las dos pruebas de comparación.

- se agregó el reactivos sulfato ferroso monohidratado de calidad-1 (4.2 g) y en el otro vaso el mismo reactivo pero de calidad-2, la misma cantidad.

-Pasado 10 minutos la solución toma los colores que se muestran en la foto N° 6 y foto N° 7

-La foto N°8, es la solución final obtenida al realizar el control químico.

Tabla N°11: Condición inicial calidad sulfato ferroso monohidratado.

SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO		
ELEMENTO	Calidad-1	Calidad-2
Volumen (L)	2.5	2.5
Peso(g)	4.2	4.2
Agitacion(h)	0.0	0.0
pH	10.8	10.8
Fe(ppm)	99.5	99.5
Cu(ppm)	21.0	21.0
Zn(ppm)	102.5	102.5
Pb(ppm)	< 0.05	< 0.05
CNTotal(ppm)	460.0	460.0
CNLibre(ppm)	230.0	230.0

Foto N°6.- Sulfato ferroso calidad-1



Foto N°7.-Sulfato ferroso calidad-2



Foto N°8.- Solución final con ataque químico

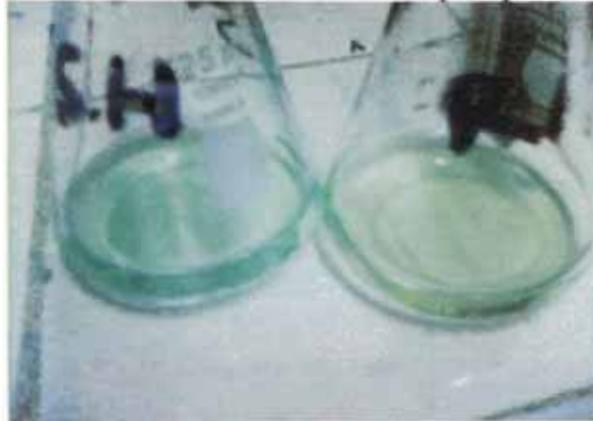


Tabla N°12.-Resultados finales calidad del sulfato

SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO		
ELEMENTO	Calidad -1	Calidad -2
Volumen (L)	2.5 L	2.5 L
Peso(g)	4.2	4.2
Agitacion(h)	3.63	3.6
pH	4.5	5
Fe(ppm)	19.91	19.58
Cu(ppm)	< 0.03	5.25
Zn(ppm)	0.04	< 0.01
Pb(ppm)	< 0.05	< 0.05
CNTotal(ppm)	44.5	50.5
CNLibre(ppm)	x	x

Tabla N°13.- Resultados finales sulfato ferroso monohidratado calidad-1

Tiempo (horas)	Degradación sólo con sulfato ferroso monohidratado Calidad-1					
	Cianuro Total(ppm)	Fe(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Pb(ppm)	Sulfato (g)
0.0	460.00	99.50	21.00	102.50	<0.05	4.2
1.8	70.00	14.10	14.08	0.05	<0.05	4.2
3.6	44.50	19.91	0.03	0.04	<0.05	4.2

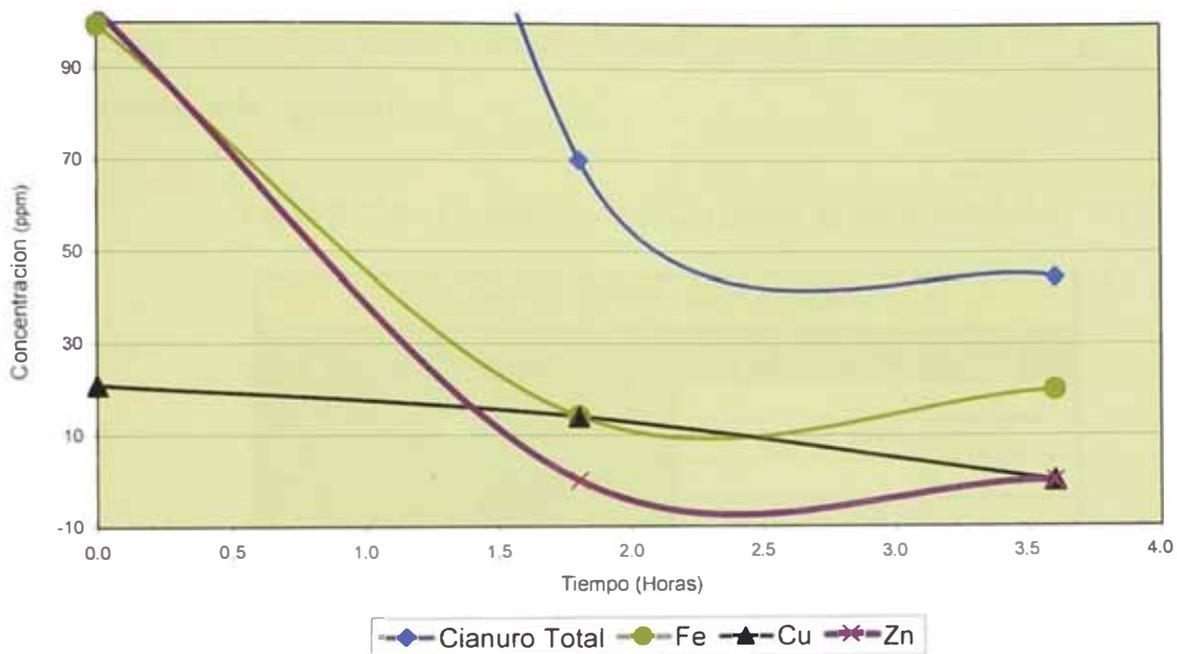


Gráfico N°1.- Evaluación sulfato ferroso monohidratado Calidad-1

COMENTARIO.- Se trabajó a iguales condiciones, de tiempo, pH, concentración inicial de cabeza y concentración de sulfato ferroso con el fin de comparar que reactivo y que calidad es la mejor, y se selecciono el sulfato ferroso monohidratado de calidad-1, como se observa claramente en el cuadro de resultados, se obtuvo una concentración de 44.5 ppm de cianuro total.

Con respecto al analisis químico no se llegó a obtener la solución ideal, que sería una solución clara como el agua.

#### 4.7.- SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO CALIDAD-1 (7.5 g)

**PROCEDIMIENTO:**

-Para esta prueba se trabajo con una cabeza de 490 ppm y se tomò 2.5 l. de solución cianurada

-Se agregó el reactivos Sulfato ferroso monohidratado de calidad-1 7.5 g

-Se procedió a la agitación.

Tabla N°14.- Condición Inicial sulfato ferroso calidad-1

SULFATO FERROSO CALIDAD-1	
CALIDAD-1	
Volumen (L)	2.5
Peso(g)	7.5 g = 15%(50 mL)
Agitacion(h)	0
pH	11.35
Fe(ppm)	220.5
Cu(ppm)	23.5
Zn(ppm)	119
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	490
CNLibre(ppm)	385

Tabla N°15.- Resultados finales incremento sulfato ferroso calidad-1

Tiempo (horas)	Degradación controlada con el análisis químico					
	Cianuro Total(ppm)	Fe(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Pb(ppm)	Sulfato (g)
0.0	490.00	220.50	23.50	119.00	<0.05	7.5
0.3	6.60	6.65	1.99	0.11	<0.05	7.5
1.2	9.10	2.32	5.75	0.14	<0.05	7.5

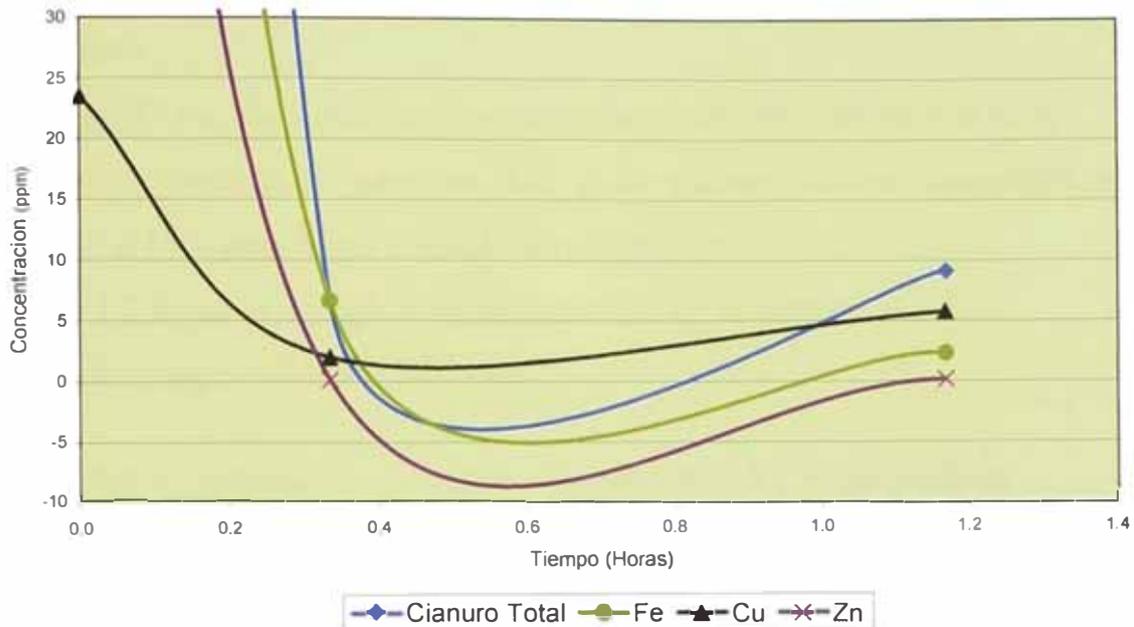


Gráfico 2.-Evaluación incremento en la adición de Sulfato ferroso calidad-1

**COMENTARIO.-** Para llegar a obtener el peso de sulfato adicionado como solución se hizo un control químico cada 15 minutos, es decir, para llegar a esos resultados y con una cabeza cambiante, era necesario un control, en ese intervalo de tiempo, aquí se obtuvo la solución ideal que asegura la destrucción del cianuro, luego el aumento de la concentración del cianuro total es solo indicativo de la inestabilidad de esa solución, que al transcurrir el tiempo llega a su punto de equilibrio.

#### 4.8.-SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO CALIDAD-1 ( 8.25 g)+ PERÒXIDO DE HIDRÒGENO 50%( 2 mL)

##### PROCEDIMIENTO:

-Se tomo 2.5 L de solución cianurada con una concentración de cianuro total de 490 ppm.

-Se agregó 75 mL de Sulfato ferroso monohidratado de calidad-1 al 15%

-Pasado 15 minutos se adicionò 0.75 g de sulfato ferroso monohidratado calidad-1 al 15% para llegar a la solución degradada.

-Pasado 1.2 horas se agregó 2 mL de Peròxido de hidrogeno al 50%.

-Se continuò agitando hasta 3.3 horas.

Tabla N°16.-Condición Inicial sulfato ferroso calidad-1 + peróxido de Hidrógeno 50%.

SULFATO FERROSO CALIDAD-1	
CALIDAD-1	
Volumen (L)	2.5 L
Peso(g)	8.25g = 15%(55 mL)
Agitacion(h)	0
pH	10.5
Fe(ppm)	220
Cu(ppm)	23.5
Zn(ppm)	119
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	490
CNLibre(ppm)	385

Tabla 17.-Resultados finales sulfato ferroso calidad-1+Peròxido de hidrogeno

Tiempo (horas)	Degradación controlada con el análisis químico					
	Cianuro Total(ppm)	Fe(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Pb(ppm)	Sulfato (g)
0.0	490.00	220.00	23.50	119.00	<0.05	8.25
2.6	15.70	12.45	0.04	0.05	<0.05	8.25
3.3	15.15	2.72	4.10	0.09	<0.05	8.25

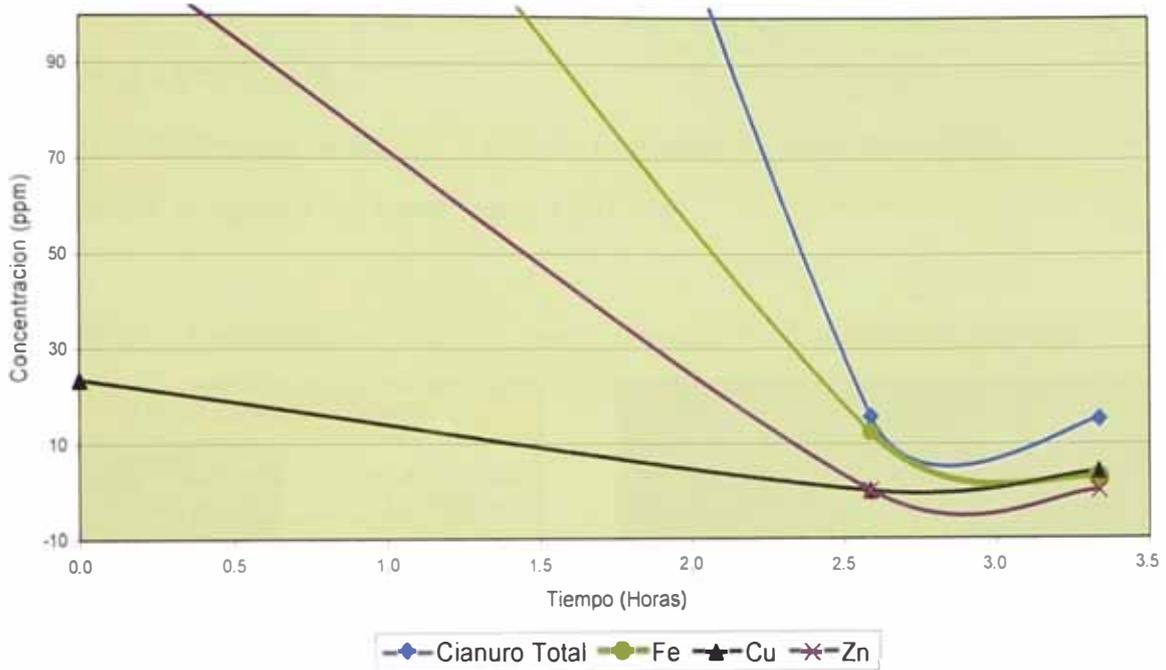


Gráfico 3.- Evaluación sulfato ferroso calidad-1+ Peróxido de hidrógeno

COMENTARIO.- La adición de peróxido de hidrógeno al 50%, baja el pH de la solución y en las pruebas de destrucción no tiene ningún efecto, debido a que la acción del peróxido como un fuerte oxidante se nota por encima de pH=7. En cuanto a los metales pesados los más inestables son el cobre y el zinc. Las rectas representan la cinética rápida en que se destruyen los metales pesados y los compuestos cianurados.

#### 4.9.- SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO CALIDAD-1 (12.3g)+ PERÒXIDO DE HIDRÒGENO 50% ( 2mL)

##### Condición Inicial.

-Se tomo 4 L. de solución cianurada con una concentración de cianuro total de 1185 ppm para la prueba de destrucción.

-Se agregó el reactivos Sulfato ferroso monohidratado de calidad-1, 12.3 g en solución al 15%, 82 mL.

-Pasado 180 minutos se agregó 2 mL de peròxido de hidrógeno 50%

-Finalmente se agregó cal hasta llegar a pH =11.

Tabla N°18.- Condición inicial

SULFATO FERROSO CALIDAD-1	
Volumen (L)	4
Peso(g)	12.3 g = 82 mL
Agitacion(h)	0
pH	11.2
Fe(ppm)	365
Cu(ppm)	29.4
Zn(ppm)	164.75
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	1185
CNLibre(ppm)	470

Foto N°9.- Solución de cabeza



Tabla N°19.- Pasado 1 hora

SULFATO FERROSO CALIDAD-1	
Volumen (L)	4
Peso(g)	12.3 g = 82 mL
Agitacion(h)	1
pH	7
Fe(ppm)	8.56
Cu(ppm)	22.05
Zn(ppm)	0.56
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	25.58
CNLibre(ppm)	X

Foto N°10.- Cianuro destruido



Tabla N°20.- Pasado 1.5 horas

SULFATO FERROSO CALIDAD-1	
Volumen (L)	4
Peso(g)	12.45 g = 83 mL
Agitación(h)	1.5
pH	7
Fe(ppm)	21.4
Cu(ppm)	20
Zn(ppm)	0.54
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	22.5
CNLibre(ppm)	X

Foto N°11.-Cianuro en reacción



Tabla N°21.- Resultados finales exceso de sulfato + Peróxido de hidrogeno

Tiempo (horas)	Solución controlada con el análisis químico					Sulfato (g)
	Cianuro Total(ppm)	Fe(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Pb(ppm)	
0.0	1185.00	365.00	29.40	164.75	<0.05	12.3
1.0	25.58	8.56	22.05	0.56	<0.05	12.3
1.5	22.50	21.40	20.00	0.54	<0.05	12.45
3	2	1	0.66	<0.01	<0.05	12.45

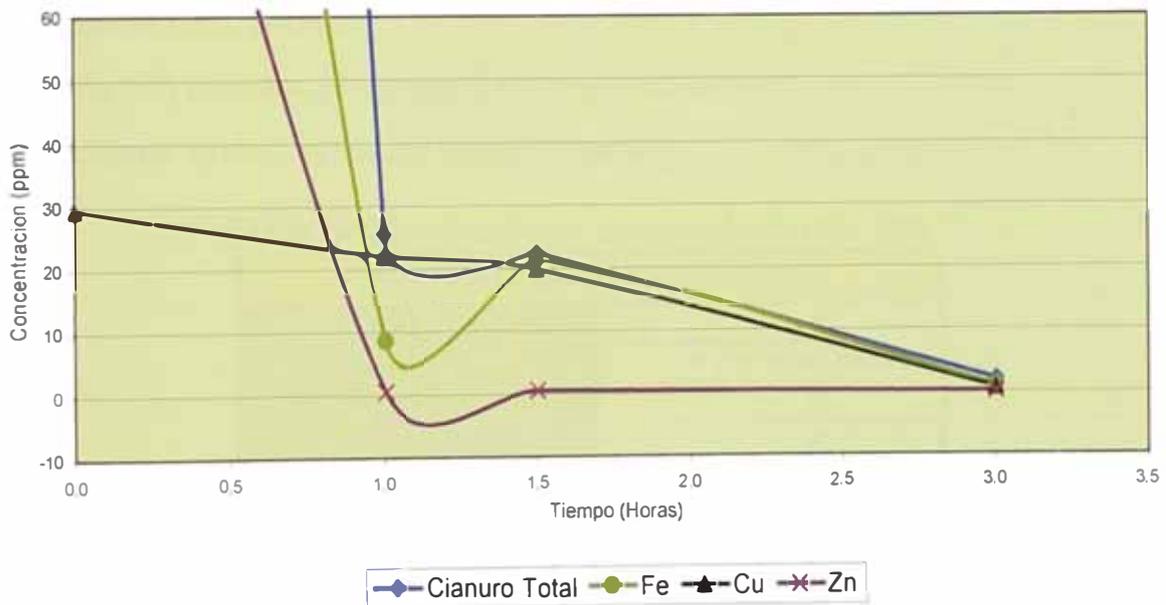


Gráfico N°4.- Evaluación exceso de sulfato + Peróxido de hidrógeno

**COMENTARIO.-** como se observa al final hay un aumento de cianuro total y metales pesados por el incremento de pH. Se usa la Cal para poder precipitar a los metales y su efecto a nivel industrial es efectivo, siempre y cuando la solución a destruir no tenga precipitado azul de Prusia, que se redissuelve a pH por encima de 4. Caso contrario será perjudicial, por eso es necesaria la instalación de un filtro para retener el sólido. Se trabajó con una cabeza de 1185 ppm de cianuro total y se llegó hasta 2 ppm de cianuro total, debido al control químico.

### 5.-SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO CALIDAD-1 (12.9g) + LEJIA

**PROCEDIMIENTO:**

- Se tomo 4 L de solución cianurada con una concentración de cianuro total de 1185 ppm para la prueba de destrucción.
- Se agregó el reactivo Sulfato ferroso monohidratado de calidad-1 12.9 g en solución al 15%, 86mL.
- Pasado 108 minutos se agregó 2 mL lejía (clorox)
- Finalmente se dejó agitando hasta 5.7 horas.

Tabla N°22.- Condición inicial sulfato mas lejia

SULFATO FERROSO CALIDAD-1	
Volumen (L)	4
Peso(g)	12.9 g = 86 mL
Lejia	0
Agitacion(h)	0
pH	11.2
Fe(ppm)	365
Cu(ppm)	29.4
Zn(ppm)	164.75
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	1185
CNLibre(ppm)	470

Tabla N°23.-Resultados finales sulfato ferroso calidad-1+Lejía

Tiempo (horas)	Degradación controlada con el análisis químico					
	Cianuro Total(ppm)	Fe(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Pb(ppm)	Sulfato (g)
0.0	1185.00	365.00	29.40	164.75	<0.05	12.9
0.7	36.30	9.70	22.47	0.56	<0.05	12.9
1.3	45.20	12.76	16.20	0.61	<0.05	13.4
1.8	30.00	52.00	16.90	2.70	<0.05	13.4
2.6	28.00	53.50	15.80	1.30	<0.05	13.4
3.7	20.00	56.55	10.30	0.82	<0.05	13.4
5.7	18.00	55.85	1.90	0.03	<0.05	13.4

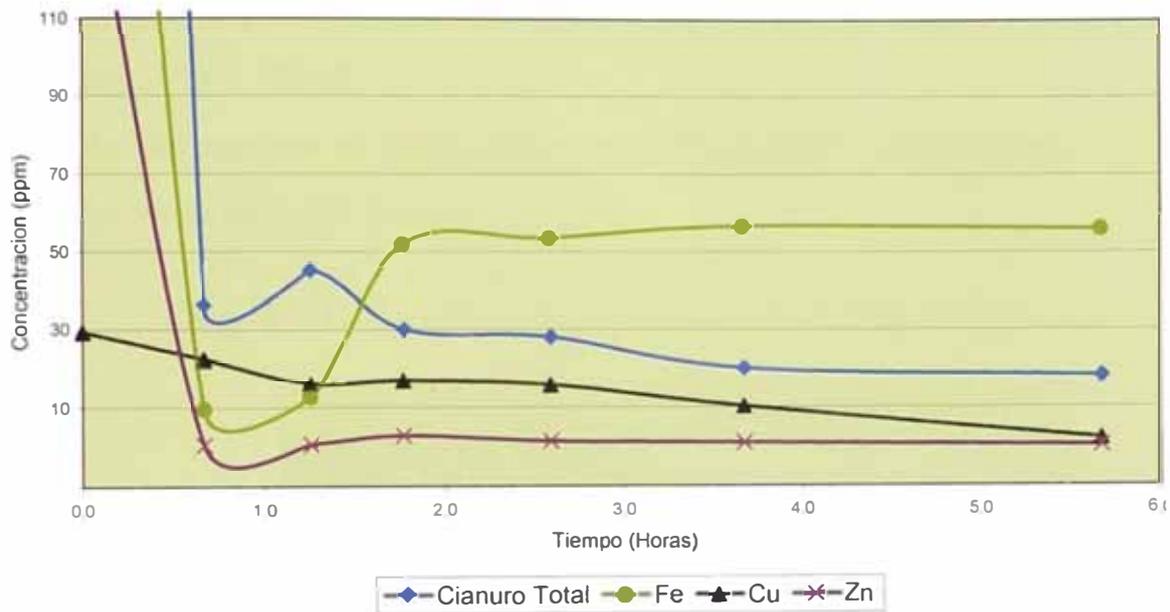


Gráfico N°5.- Evaluación sulfato ferroso calidad-1 + Lejía.

**COMENTARIO.-** En esta prueba se usa como óxidante la lejía, en reemplazo del peróxido de hidrógeno, pero como se observa, en los resultados, su efecto no es positivo.

Debido principalmente a la reacción directa con el hierro, y al aumentar este, aumenta también las concentraciones de los demás elementos.

### 5.1.- SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO CALIDAD-1 (13.5g) + ÀCIDO CARO 1:1

#### PROCEDIMIENTO:

- Se tomo 4 L. de solución cianurada con una concentración de cianuro total de 1185 ppm para la prueba de destrucción del ácido caro.
- Se agregó el reactivos Sulfato ferroso monohidratado de calidad-1 13.5 g en solución al 15%, 90 mL.
- Pasado 180 minutos se agregó ácido Caro 4 mL de  $H_2SO_4$  y 4 mL de  $H_2O_2$ .
- Se deja agitar hasta 5.7 horas.

Tabla N°24.- Condición inicial Sulfato ferroso más Ácido caro.

SULFATO FERROSO CALIDAD-1+ÀCIDO CARO 1:1	
Volumen (L)	4
Peso(g)	13.5 g = 90 mL
Acido Caro	0
Agitacion(h)	0
pH	11.2
Fe(ppm)	365
Cu(ppm)	29.4
Zn(ppm)	164.75
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	1185
CNLibre(ppm)	470

Foto N°12.- Ácido Caro en reacción.



Tabla N°25.- Resultados finales sulfato calidad-1 + ácido Caro 1:1

Tiempo (horas)	Concentracion (ppm)					Sulfato (gr)
	Cianuro Total	Fe	Cu	Zn	Pb	
0.0	1185.00	365.00	29.40	164.75	<0.05	13.5
2.7	70.00	12.16	0.05	13.56	<0.05	13.5
3.7	50.00	13.11	0.05	15.80	<0.05	13.9
4.7	35.00	14.48	0.04	16.90	<0.05	13.9
5.7	10.00	1.54	2.60	1.84	<0.05	13.9

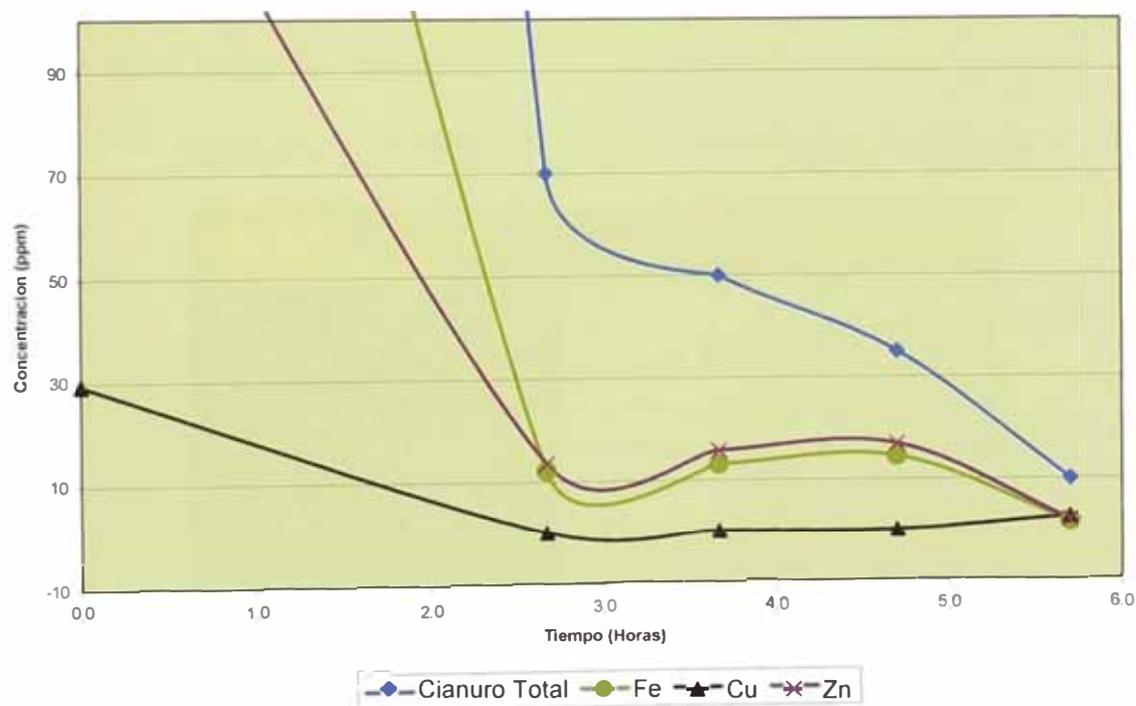


Gráfico N°6.- Evaluación sulfato ferroso calidad-1 + ácido Caro 1:1

**COMENTARIO.-** En esta prueba el hierro, cae drásticamente, al igual que el cianuro total, en el caso del cobre no se explica el último resultado, se presume una contaminación de ella, no hay alguna explicación para que esto suceda en caso del cianuro total, sí, podría pasar. Además la cinética de degradación del cobre, es lenta y no sucede como en los resultados.

**5.2.-SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO CALIDAD-1 (12.6 g) + POLISULFURO DE SODIO( 5mL).**

**PROCEDIMIENTO:**

- Se tomo 4 L. de solución cianurada con una concentración de cianuro total de 1185 ppm para la prueba de destrucción.
- Se agregó el reactivos Sulfato ferroso monohidratado de calidad-1 12.6 g en solución al 15%, 84 mL.
- Pasado 300 minutos de adicióno 5 mL de polisulfuro de sodio.
- Se deja agitar hasta 10.1 horas.

Tabla N°26.- Condición Sulfato mas Polisulfuro de sodio.

SULFATO FERROSO CALIDAD-1+ POLISULFURO(5mL)	
Volumen (L)	4
Peso(g)	12.6 g = 84 mL
Agitacion(h)	0
pH	11.15
Fe(ppm)	365
Cu(ppm)	29.4
Zn(ppm)	164.75
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	1185
CNLibre(ppm)	458

Tabla N°27.- Sulfato+Polisulfuro5.3h Foto N°13.- Reacción del sulfato

SULFATO FERROSO CALIDAD-1+ POLISULFURO(5mL)	
Volumen (L)	4
Peso(g)	14.8 g = 99 mL
Agitacion(h)	5.3
pH	4
Fe(ppm)	7.89
Cu(ppm)	17.5
Zn(ppm)	0.42
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	39.4
CNLibre(ppm)	x

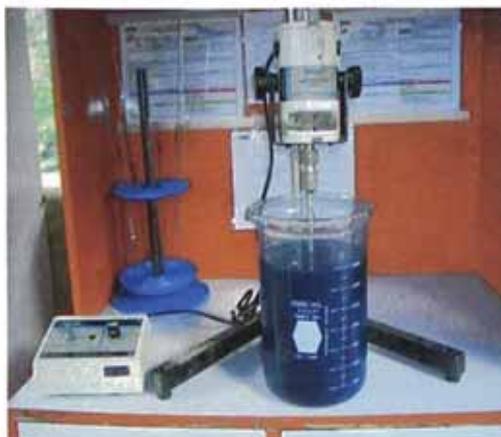


Tabla N°28.-Sulfato+Polisulfuro5.8h Foto N°14.-Polisulfuro en reacción

SULFATO FERROSO CALIDAD-1+ POLISULFURO(5mL)	
Volumen (L)	4
Peso(g)	14.8 g = 99 mL
Agitacion(h)	5.8
pH	4
Fe(ppm)	79
Cu(ppm)	15.6
Zn(ppm)	0.04
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	151.4
CNLibre(ppm)	x

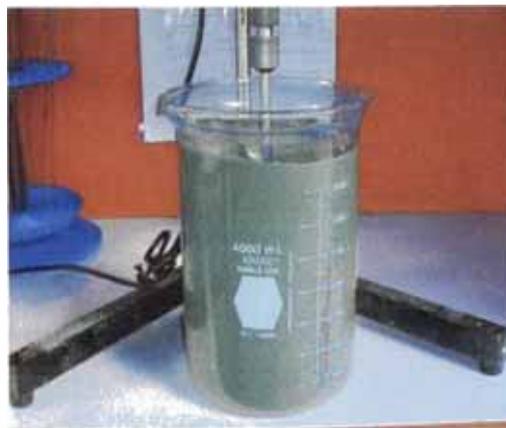


Tabla 29.-Sulfato+Polisulfuro 8.3 h Foto N°15.-Sulfato ferroso en reacción

SULFATO FERROSO CALIDAD-1+ POLISULFURO(5mL)	
Volumen (L)	4
Peso(g)	14.8 g = 99 mL
Agitacion(h)	8.3
pH	4
Fe(ppm)	83
Cu(ppm)	15.25
Zn(ppm)	0.04
Pb(ppm)	< 0.05
CNTotal(ppm)	157.5
CNLibre(ppm)	x



Tabla N°30.-Resultados finales sulfato calidad-1 + Polisulfuro de sodio

Tiempo (horas)	Degradación controlada con el análisis químico					
	Cianuro Total(ppm)	Fe(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Pb(ppm)	Sulfato (g)
0.0	1147.50	286.50	27.25	144.00	<0.05	10.5
0.5	61.50	19.05	24.15	0.33	<0.05	10.95
1.0	68.75	23.40	23.80	0.46	<0.05	13.05
3.0	14.50	1.07	8.10	0.11	<0.05	13.05
3.5	16.40	4.98	7.00	0.01	<0.05	13.05
4.0	22.45	6.85	5.60	0.01	<0.05	13.05
5.2	20.20	8.30	2.70	0.01	<0.05	13.05

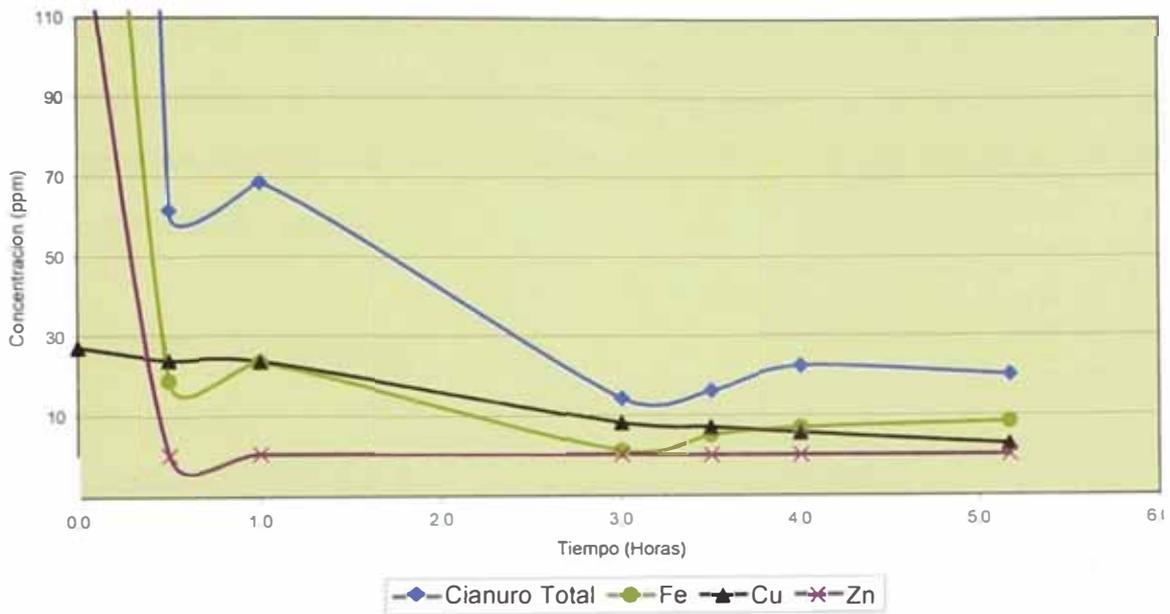


Gráfico N°7.- Evaluación sulfato ferroso calidad-1 + Polisulfuro de sodio

**COMENTARIO.-** En este caso, la adición de este reactivo tiene resultados contradictorios, en cuanto a resultados de cianuro total y metales. Por otra parte se desconoce las características y composición química de este reactivo, esto sería importante para poder predecir alguna conclusión de lo que estaría pasando en el proceso de degradación y por que su efecto negativo.

### **5.3.-Justificación y selección del método**

El proceso de destrucción del cianuro con el método de Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 y Peróxido de Hidrogeno al 50% resulta, conveniente en el momento, por que no solamente se destruye el cianuro total, sino que también a los metales pesados, llegando hasta limites considerables y favorables para la aplicación de este método a nivel industrial. Como se observa en todas estas pruebas el efecto del Peróxido de hidrogeno 50%, no tiene ningún efecto de destrucción, esto se debe al tiempo de reacción de este, en las pruebas el tiempo es muy limitado, y además por el pH bajo la acción de este reactivo no lo favorece.

#### **Ventajas del método elegido:**

- Proceso simple.
- Producción nacional, reactivo esta dispuesto en el mercado.
- Remueve cianuro total y metales pesados a la vez.
- Tiene efecto para valores de pH mayores a 9.

#### **Desventaja del método elegido:**

- Exceso de sólidos en suspensión.
  - o precipita completamente los ferrocianuros y ferricianuros, tampoco complejos de cianuro y cobre.
- Difícil separación de sólidos, es necesario la instalación de un filtro.
  - Requiere de un análisis químico, para determinar la adición del reactivo sulfato ferroso.
- Solubilidad parcial, colorea fuertemente las soluciones con las que se mezcla.

### 5.4.- Modelo matemático del método elegido.

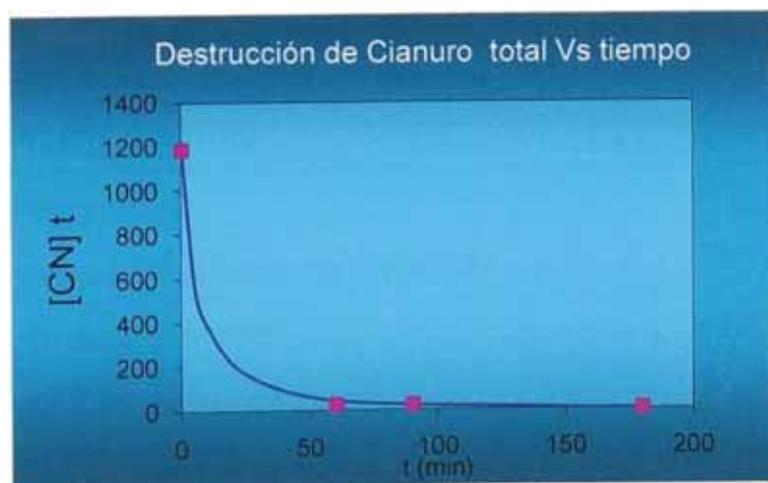
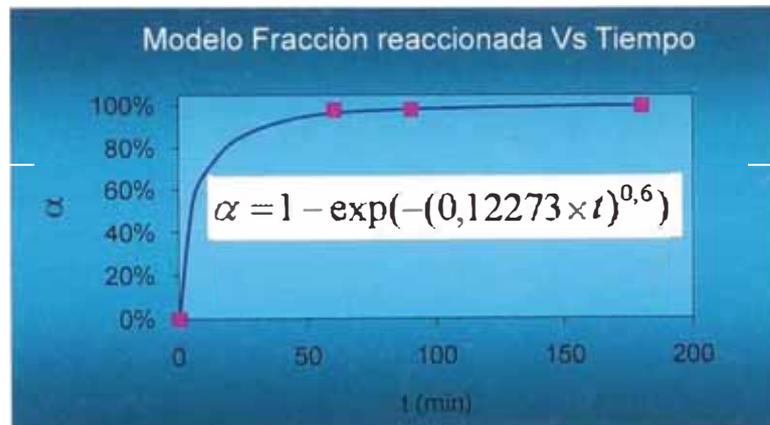
SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO CALIDAD-1 + PEROXIDO DE HIDROGENO

#### MODELO AVRAMI

$$\left[ \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \right) \right]^{1/n} = k_A t$$

$$K_A = 0.12 \quad r^2 = 0.99$$

Tiempo (min)	$\alpha$ %	CNtotal
0	0.0000	1185.0000
5	0.5258	561.9852
10	0.6772	382.5041
25	0.8591	167.0093
60	0.9636	43.1291
150	0.9968	3.8038
180	0.9983	1.9587



## **CAPITULO V**

### **METODO SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO APLICADO A NIVEL INDUSTRIAL.**

#### **5.1.-Equipo necesario para su aplicación a nivel industrial.**

La instalación de equipos esta en función al flujo de tratamiento diario y a las condiciones del terreno, empleando mayor cantidad de bombas en un terreno plano para el traslado de solución de un tanque a otro, en caso de un terreno en desnivel se aprovechara esta ventaja, para el traslado de solución por gravedad.

#### **Equipos:**

Tanque de 10pies Ø x 10 pies de capacidad cilindrico, de Fe y 3/16 pulg de espesor, revestido de poliuretano, con sistema de agitación de hélice simple, motos de 7.5 HP y hasta 1100 rpm.

Tanque de preparación de reactivo sulfato ferroso de 3 piesØ x3 pies de capacidad cilíndrico, de Fe y 3/16 pulg de espesor, revestido de poliuretano, con sistema de agitación de hélice simple, motor de 2.5 HP y 320 rpm.

Bombas dosificadoras de sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno con controlador automático, motor de 1HP.

Pozas de sedimentación y precipitación de sólidos en suspensión, revestido de Geomenbrana x un lado HDPE 1.5mm espesor.

#### **5.1.1.-Reactivos requeridos.**

Sulfato ferroso monohidratado calidad-1.....	8136.5 Kg/mes
Peróxido de hidrógeno 50%.....	1074.5 l g/mes
Floculante.....	18.0 Kg
Cal.....	334.0 Kg

### 5.1.2.-Descripción del proceso.

El efluente cianurado, generado en la planta de tratamiento de minerales sulfurados es llevado a la cancha de relave, donde se sedimentan los sólidos del efluente y el líquido es llevado hacia la planta de tratamiento de cianuro y metales pesados, conducidos por gravedad a través de tuberías de drenaje de PVC 4"Ø, ingresando en una línea o matriz hacia un cajón receptor, adicionalmente ingresa el reactivo Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 con una concentración de 15% mezclándose con la solución filtrada proveniente de las canchas de relave. Esta mezcla es bombeada con una bomba Wilfley a un tanque receptor, donde se realizara el primer control de análisis químico, pasando luego a un primer tanque de agitación de dimensiones 10'ØX10', a razón de 2.5-6.5m<sup>3</sup>/hora, a la salida de este tanque se adiciona Peróxido de Hidrogeno al 50%, el tiempo de retención de la solución en cada tanque es de 1.89 horas.

Debido a la variación de flujo de entrada se realiza el segundo control de análisis químico en la salida del primer tanque, donde se adiciona peróxido de hidrógeno, pasando luego a un segundo y tercer reactor de la misma capacidad que el primero. Completándose la reacción con la formación del precipitado azul de Prusia y la eliminación de la mayor cantidad de complejos hierro cianuro. Además se tomará una muestra para ser analizada por cianuro total y metales pesados Pb, Cu, Zn y Fe.

La pulpa conteniendo los precipitados de Azul de Prusia es enviada por gravedad a una poza de almacenamiento temporal y luego mediante una bomba sumergible Tzurumi es bombeada a un tanque pulmón receptor para luego ser rebombeada con la bomba de tornillo mono hacia la cancha de relaves Z1 para decantación del precipitado Azul de Prusia, formado en esta primera etapa y decantación del líquido o solución de esta pulpa. La solución

decantada proveniente de la cancha de relaves Z1 ingresa por gravedad al tanque 10'Ø x10' agitador N°4 y por otra parte, la solución proveniente de esta misma cancha ingresara al Filtro prensa Shriver, y bombeada al tanque agitador N°4, donde esta solución es alcalinizada con lechada de cal, previamente preparada, una muestra es tomada en este punto, el rebose del tanque agitador N°4 es introducida al tanque agitador N°5 para poder , completar su reacción su reacción final, donde se concluye el proceso de reacción, una muestra es tomado en la salida de este último tanque, el flujo del tanque es alimentado por gravedad a la poza de sedimentación N°1 donde van a quedar los sólidos y su rebose continua a la poza de sedimentación N°2.

Los sólidos acumulados en estas pozas, contienen hidróxidos de algunas trazas de metales bases, es decir Sulfatos, Arseniatos, Carbonatos y Nitratos, que no pudieron haber reaccionado en la última etapa. Para precipitar Arsénico en la forma de Arseniato de hierro.

El líquido finalmente rebosado, atraviesa las tres columnas de carbón del lecho fluidizado, para purificar y clarificar el agua antes de ser enviada la río, donde se dá cumplimiento a las normas exigidas por el Ministerio de Energía y Minas respecto a límites máximos permisibles, según R.M. N° 011-96-EM/VMM del 13/01/96.

### 5.1.3.- Ratios de dosificación.

Para un ingreso de 140 m<sup>3</sup>/d y una concentración de 500 ppm a pH 10.5, 2.4 Kilo FeSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O / 1m<sup>3</sup>de solución.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% se adiciona para la reacción a razón de 0,82 Kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 1m<sup>3</sup> de solución.

#### 5.1.4.-Remoción de cianuros.

La remoción de las diferentes formas de cianuro sigue diferentes procesos químicos, tales como:

- Los cianuros disociables con ácido débil (WAD) se convierten en cianato;
- los cianuros complejos de hierro se reducen al estado ferroso y se precipitan como complejos insolubles de cianuro-hierro-cobre; y
- los metales residuales liberados de los complejos de cianuro WAD precipitan como sus hidróxidos.

#### 5.2.-Adición de Sulfato ferroso monohidratado calidad-1 elegido, seguido por peróxido de hidrógeno.

-Primera etapa: adición de Sulfato Ferroso monohidratado 15%. -En esta primera etapa se efectúa la destrucción de cianuro mediante las siguientes reacciones. Se usa generalmente sulfato de hierro  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , rango de pH de 7.5 - 10.5



En presencia de un exceso de esta sal ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) portadora de  $\text{Fe}^{+2}$ , los complejos de cianuro débil, son parcialmente descompuestos, su descomposición depende de la constante de inestabilidad relativa del complejo.

Como por ejemplo:



El cianuro libre, WAD y cianuro total reaccionan con el ión  $\text{Fe}^{+2}$  para producir una variedad de compuestos soluble e insolubles, principalmente hexacianoferrato (III)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ , Azul de Prusia ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) y otros metales insolubles cianurados de ( $\text{M}_x\text{Fe}_y(\text{CN})_6$ ) compuestos de cobre y zinc.



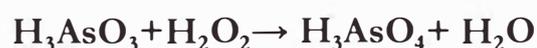
**-Segunda etapa: adición de Peróxido de Hidrógeno al 50%.-** Se dosifica directamente desde su envase industrial. Ambos reactivos se dosifican separadamente y en forma continua al primer tanque de agitación 10'0x10'.

El Peróxido de Hidrógeno oxida al cianuro libre, complejos de cianuro débilmente ligados (WAD), como el de Zn, Cd y Cu.

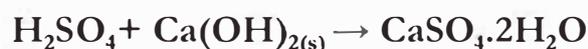
Inicialmente se forma el azul de Prusia en donde precipitan el  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  e inmediatamente por acción del agente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  precipitan metales bases en forma de hidróxidos; los mismos que proceden de la reacción de los complejos cianurados:  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ .

### 5.2.1.-Presencia de Arsénico en efluentes industriales.

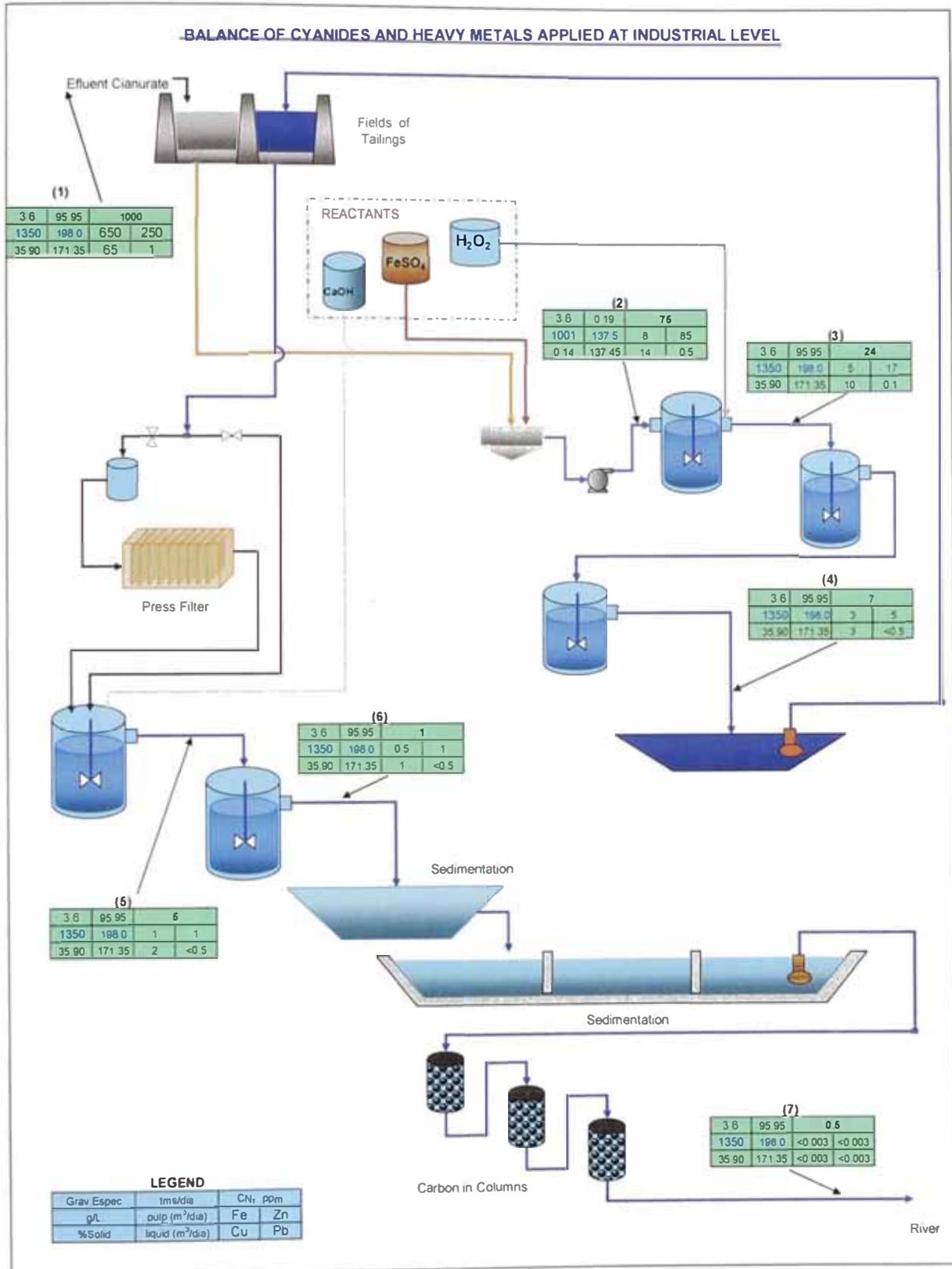
La precipitación del arsénico se da en forma de arseniato, para esto se necesita la oxidación de  $\text{As}^{+3}$  a  $\text{As}^{+5}$ . La oxidación no es posible con aire y es muy difícil con oxígeno. Se necesita  $\text{Cl}_2$  gaseoso o peróxido hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). El consumo de estos oxidantes es alto y el costo del proceso elevado. Los compuestos resultantes son: el Arseniato férrico ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y el Trisulfuro de arsénico ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). En el caso del arseniato férrico no solo se necesita un oxidante sino también la adición de hierro en una relación molar mínima de Fe/As de 2 a 4. Las reacciones que se dan son:



Seguida por la adición de una sal de hierro(III) y luego neutralizar.



5.2.2.-Balance de la solución degradada.



Fuente: Elaboración propia

### 5.2.3.-Resultados del contenido de metales pesados.

#### 5.2.3.1.- Reporte de metales pesados, entrada y salida del proceso en laboratorios externos

<b>INFORME DE ENSAYO</b>									
<b>Asunto:</b>	ANALISIS QUIMICO					<b>Lugar de Recopción:</b>	CALLAO		
<b>Producto:</b>	SOLUCIONES					<b>Cantidad Muestras:</b>	2		
<b>Instrucciones Ensayo:</b>	TIPO LOTE								
<b>Características:</b>	En frasco de plástico con tapa,								
<b>Recepción de Mtras.:</b>	Aparentemente intactas.								
<b>Esquema</b>	<b>Método</b>								
CIC80V	SGS-MN-ME-78 / 2002 Rev 01 / SOLUCIÓN CIANURADA IMPUREZA POR ESPECTROFOTOMETRIA DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)								
<b>Resultados</b>									
<b>Elemento</b>	Al	Sb	As	Be	Bi	Cd	Ca	Cr	
<b>Esquema</b>	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V
<b>Unidad</b>	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
A-08	2.53	0.258	23.0	<0.001	<0.013	0.057	45.4	<0.003	
E-08	<0.250	<0.013	0.737	<0.001	<0.013	<0.003	227	<0.003	
<b>Resultados</b>									
<b>Elemento</b>	Co	Cu	Fe	La	Pb	Mg	Mn	Mo	
<b>Esquema</b>	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V
<b>Unidad</b>	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
A-08	0.163	0.058	130	<0.001	<0.005	1.11	0.078	0.011	
E-08	0.059	0.090	2.24	<0.001	<0.005	1.17	<0.005	0.016	
<b>Resultados</b>									
<b>Elemento</b>	Ni	P	K	Sc	Ag	Na	Sr	Sn	
<b>Esquema</b>	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V
<b>Unidad</b>	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
A-08	0.198	<0.250	41.6	<0.001	0.248	953	0.487	<0.025	
E-08	0.012	<0.250	29.7	<0.001	0.001	797	0.906	<0.025	
<b>Resultados</b>									
<b>Elemento</b>	Tl	W	V	Y	Zn	Zr	Ti	Ba	
<b>Esquema</b>	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V	CIC80V
<b>Unidad</b>	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
A-08	<0.250	<0.025	<0.005	<0.001	105	<0.001	<0.005	0.044	
E-08	<0.250	<0.025	<0.005	<0.001	0.033	<0.001	<0.005	0.025	

### 5.2.3.2.- Reporte ICP total de metales en laboratorios externos.

INFORME DE ENSAYO					
<b>Asunto:</b>	ANÁLISIS QUÍMICO	<b>Lugar de Recepción:</b>	CALLAO		
<b>Producto:</b>	SOLUCIONES	<b>Cantidad Muestras:</b>	2		
<b>Instrucciones Ensayo:</b>	TIPO LOTE				
<b>Características:</b>	En frasco de plástico con tapa,				
<b>Recepción de Muestras:</b>	Aparentemente intactas				
<b>Ensayo</b>	<b>Método</b>				
ICP Total	EPA - 200.7: 1994 Rev 4.4 Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry.				
Resultados					
Ensayo	Símbolo	L.D.	Muestra 1A: Entrada a planta de degradación	Muestra 2A: Salida de planta de degradación	
ICP Total	Plata (mg/L)	Ag	0.001	0.016	0.016
	Aluminio (mg/L)	Al	0.01	0.07	0.11
	Arsénico (mg/L)	As	0.005	0.322	0.305
	Boro (mg/L)	B	0.1	<0.1	0.1
	Bario (mg/L)	Ba	0.003	0.029	0.030
	Berilio (mg/L)	Be	0.0003	<0.0003	<0.0003
	Bismuto (mg/L)	Bi	0.005	<0.005	<0.005
	Calcio (mg/L)	Ca	0.1	>70	>70
	Cadmio (mg/L)	Cd	0.001	<0.001	<0.001
	Cerio	Ce	0.05	<0.05	<0.05
	Cobalto (mg/L)	Co	0.001	0.102	0.098
	Cromo (mg/L)	Cr	0.001	<0.001	<0.001
	Cobre (mg/L)	Cu	0.003	2.663	2.040
	Hierro (mg/L)	Fe	0.1	4.5	4.5
	Potasio (mg/L)	K	0.1	15.1	15.0

PROYECTO PARA LA INSTALACIÓN DE UNA PLANTA DE DESTRUCCIÓN DE CIANUROS Y ELIMINACIÓN DE METALES EN EFLUENTES CIANURADOS PROCEDENTES DEL TRATAMIENTO DE MINERALES SULFURADOS

ICP Total	Lantano (mg/L)	La	0.0005	<0.0005	<0.0005
	Litio (mg/L)	Li	0.01	0.03	0.03
	Magnesio (mg/L)	Mg	0.04	30.24	30.37
	Manganeso (mg/L)	Mn	0.002	0.193	0.157
	Molibdeno (mg/L)	Mo	0.005	0.037	0.019
	Sodio (mg/L)	Na	0.1	>70	>70
	Niquel (mg/L)	Ni	0.001	0.198	0.100
	Fósforo (mg/L)	P	0.1	<0.1	<0.1
	Plomo (mg/L)	Pb	0.004	<0.004	<0.004
	Antimonio (mg/L)	Sb	0.005	0.057	0.030
	Escandio (mg/L)	Sc	0.003	<0.003	<0.003
	Selenio (mg/L)	Se	0.05	<0.05	<0.05
	Silicio (mg/L)	Si	0.5	4.0	3.8
	Estaño (mg/L)	Sn	0.01	<0.01	<0.01
Estroncio (mg/L)	Sr	0.001	0.516	0.518	
ICP Total	Titanio (mg/L)	Ti	0.003	<0.003	<0.003
	Talio (mg/L)	Tl	0.03	<0.03	<0.03
	Vanadio (mg/L)	V	0.002	<0.002	<0.002
	Wolframio/Tungsteno (mg/L)	W	0.005	<0.005	<0.005
	Itrio (mg/L)	Y	0.005	<0.005	<0.005
	Zinc (mg/L)	Zn	0.005	0.012	<0.005
	Circonio (mg/L)	Zr	0.003	<0.003	0.006

### 5.2.3.3.- Discusión de los resultados.

**Resultados 5.2.3.1:** Los resultados de metales pesados en este reporte, dan una claridad de la remoción de ellos donde, la muestra de entrada(A-08) y la de salida del proceso (E-08) corresponden a los procesos de aplicación Sulfato ferroso monohidratado calidad-1+Peróxido de hidrógeno, apesar de ser el ICP un método de análisis confiable, se observa que para el cobre no se cumple, **posiblemente** por una contaminación de muestra o una mala lectura.

El reporte de Calcio en valor de 227 ppm, demuestra que se trata de un agua dura por la adición de cal en la salida. Estos reportes de metales pesados pueden variar, especialmente el hierro, debido a la adición de iones ferrosos, también habrá un incremento de este elemento, esto sucede cuando no se adicionado correctamente el sulfato ferroso mohohidratado, y por lo tanto la concentración de hierro en la etapa final aumentara.

**Resultados 5.2.3.2:** Este reporte corresponde a un análisis de ICP total de metales, la muestra (1 ) es una muestra de salida del proceso de agitación al igual que el caso anterior y la otra con código (2A ) es su contramuestra. En muchos casos de puede hablar de precisión con este método y los resultados al igual que en el caso anterior demuestran el control del proceso de degradación. La concentración alta de calcio, magnesio, manganeso y hierro, todos ellos en su estado +2, denotan que se trata de un agua dura.

Se nota también que no hay mucha precisión en valor de los metales principales debido principalmente a su inestabilidad. Es el caso de hierro si debido al pH de la solución siendo estable por encima de pH 7.

5.2.4.-Reporte de Sulfatos, sulfuros, tiocianatos, cianuro total y CNwad realizado en un laboratorio externo

 <p style="text-align: center;"><b>UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA</b>                  FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA, MINERAY METALURGICA                  AV. TULHUANCIANOS 21900500 - APARTADO POSTAL DRE TTE - 481 1879 ANEXO 01 TEL: FAX: 482 9899                  Lima, Perú - Ingeniería y Tecnología - LIMA - PERU</p>				
<b>LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA</b>				
<b>ANALISIS DE DOS MUESTRAS DE AGUAS</b>				
PROCEDENCIA DE MUESTRAS	: PLANTA DE DEGRADACION			
FECHA DE RECEPCION	: Lima, 10 de Setiembre del 2007			
<b>RESULTADO DEL ANALISIS DE DOS MUESTRAS DE AGUAS</b>				
MUESTRAS	CIANURO TOTAL CN <sup>-</sup> (mg/L)	CIANURO WAD CN <sup>-</sup> (mg/L)	SULFUROS S <sup>-2</sup> (mg/L)	TIOCIANATOS SCN <sup>-</sup> (mg/L)
A1 - 08 Solución de Ingreso a tanque de agitación	43.2	27.7	25.4	554.8
E - 08 Solución de salida	4.58	0.32	9.1	595.2
Análisis según STANDARDS METHODS for the examination of water and wastewater 19th Edition 1995 APHA ,4500 - SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , 4500 - S <sup>-2</sup> , 4500 - SCN <sup>-</sup>				
Lima, 28 de Setiembre del 2007				
				 MSc. ATILIO MENDOZA A. Jefe Lab. Espectrometría
				

#### 5.2.4.1.-Discusión de los resultados

**Resultados 5.2.4:** En el reporte de planta anterior (A1-08) es la muestra que representa luego de 1.8 horas de agitación y de una cabeza de 790 ppm cae hasta 43.2 ppm, el cianuro Wad que representa el cianuro fácilmente disociado esta en 27.7 ppm esto significa que el cianuro libre y el cianuro como complejos suman 15.5 ppm. este ratio es importante determinar, esto define muchas veces un proceso y más aún si consideramos que el cianuro libre por debajo de pH 4 no existe o es relativamente 0, significa entonces que el control del proceso y la adición de reactivos esta en lo correcto es por eso que la degradación en los tanques de salida (E-08) del proceso están por debajo de 5 ppm (como se observa en el reporte) y continúa la degradación con peróxido de hidrógeno, el aumento de pH y la remoción de sólidos en las pozas de salida.

El peróxido de hidrógeno es gran consumidor de sulfuros, es por eso que también se controla este reactivo como se observa en el reporte, hay una disminución de este.

Con respecto a la formación de más tiocianatos, es favorable debido a la conversión de sustancias no tóxicas de parte del cianuro, si hubiera una reducción no sería conveniente para el proceso.

A continuación se detalla los reportes emitidos de cianuro total y metales pesados, dentro del proceso mismo y el porcentaje de remoción de cianuro total y metales pesados, y como se observa en el gráfico en la salida del segundo tanque de agitación ya se tiene un porcentaje de remoción alta. Llegando hasta 97.5 de destrucción respecto al cianuro total, que corresponde a una primera fase de destrucción y luego viene la segunda fase con oxidación y la adición de peróxido de hidrógeno.

### 5.3.- Porcentaje de cianuro destruido en el proceso elegido

#### DATOS OBTENIDOS DE PLANTA

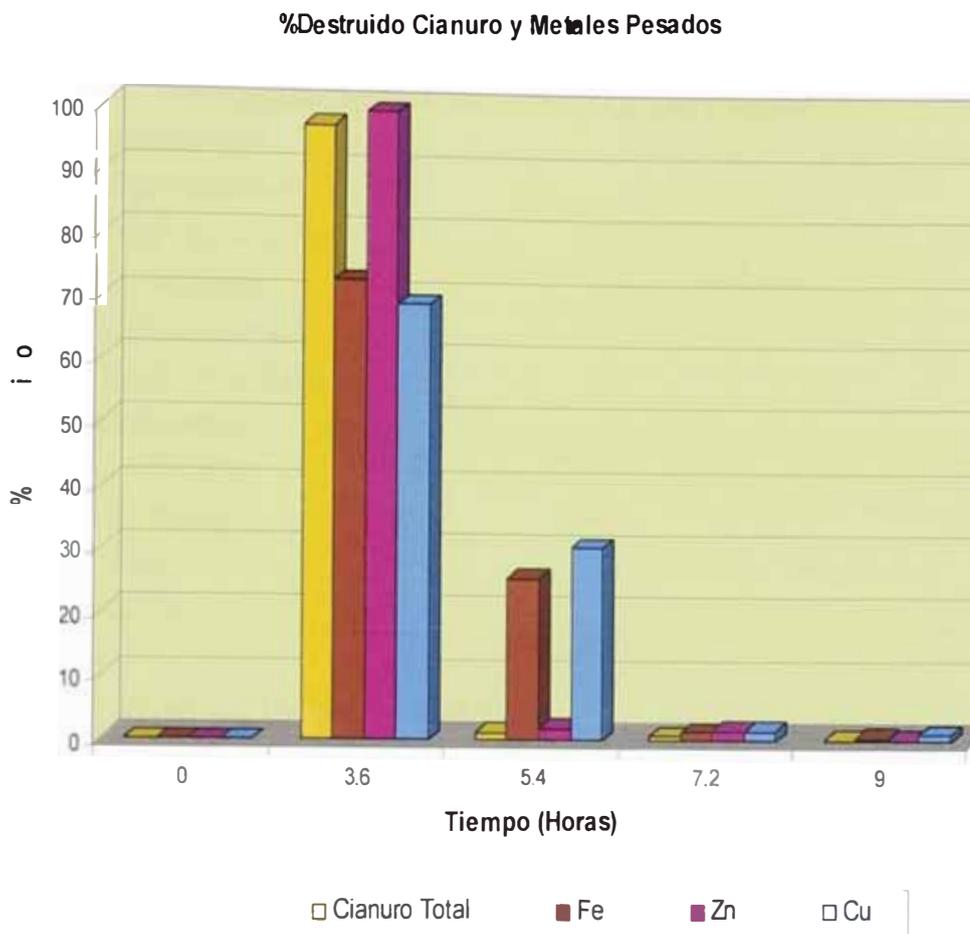
CABEZA							
Item	C1	C2	C3	C4	Promedio	%Destruído	%F.D
CN Total(ppm)	460	790	740	540	633	0	
Fe(ppm)	174	127	188	210	175	0	
Zn(ppm)	81	112	76	70	85	0	
Cu(ppm)	18	23	15	14	18	0	
Tiempo(h)	0						

TANQUE 2							
Item	C1	C2	C3	C4	Promedio	%Destruído	%F.D
CN Total(ppm)	13.9	16	14	19	15.7	97.5	2.5
Fe(ppm)	0.92	47.52	81.50	60	47.5	72.8	27.2
Zn(ppm)	0.08	0.13	0.66	0.3	0.3	99.7	0.3
Cu(ppm)	0.03	5.65	8.05	8	5.4	69.1	30.9
Tiempo(h)	3.6						

TANQUE 3							
Item	C1	C2	C3	C4	Promedio	%Destruído	%F.D
CN Total(ppm)	9.5	8.0	7.0	10.0	8.6	1.1	1.36
Fe(ppm)	1.1	3.3	3.6	2.5	2.6	25.7	1.50
Zn(ppm)	0.0	0.2	4.1	3.1	1.9	1.9	1.53
Cu(ppm)	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	30.6	0.31
Tiempo(h)	5.4						

TANQUE 4							
Item	C1	C2	C3	C4	Promedio	%Destruído	%F.D
CN Total(ppm)	5.4	3.10	2.55	6.1	4.29	0.69	0.68
Fe(ppm)	0.03	1.08	0.26	0.08	0.36	1.29	0.21
Zn(ppm)	0.02	0.60	0.01	0.01	0.16	1.40	0.13
Cu(ppm)	0.04	0.03	0.03	1.20	0.33	1.54	1.22
Tiempo(h)	7.2						

TANQUE 5							
Item	C1	C2	C3	C4	Promedio	%Destruído	%F.D
CN Total(ppm)	1.5	1.65	1.28	5.1	2.38	0.30	0.38
Fe(ppm)	3.69	0.38	0.20	0.95	1.31	0.54	0.33
Zn(ppm)	0.01	0.01	0.76	0.01	0.20	0.03	0.10
Cu(ppm)	0.15	0.04	0.03	0.08	0.08	0.94	0.28
Tiempo(h)	9						



#### 5.4.-Instalación de un filtro para el residuo sólido obtenido.

Debido a la baja densidad de los precipitados, es importante sugerir la instalación de un filtro prensa para la clasificación de la solución después del ataque químico con el reactivo peróxido de hidrógeno.

La solución decantada, proveniente de las canchas de azul de Prusia, contienen partículas finas que ingresarán a una tercera etapa de reacción con cal, éstas a su vez empiezan a redisolverse al aumentar el pH por encima de 4, lo cual no es conveniente para el proceso.

A continuación se detalla los cálculos para la operación del filtro en caso de tener un flujo máximo de hasta 230 m<sup>3</sup>/día.

### 5.4.1 Cálculos para el funcionamiento del filtro.

#### FILTRADO: PRECIPITADO AZUL DE PRUSIA

##### FILTRO OPERATIVO

##### Datos del precipitado

Flujo =  $9.6\text{m}^3/\text{h} = 230\text{m}^3/\text{día}$

Volumen = 40 litros

pH de la solución = 4.5

Peso del balde = 40.84kg

##### Datos del Queque

Peso seco = 95.86g

Diámetro = 8pulg

Altura = 2cm

%H<sub>2</sub>O = 82%

##### Cálculos

Volumen de la torta húmeda =  $684.59\text{cm}^3$

Densidad de la torta =  $0.808\text{ gr/cm}^3$

192 m <sup>3</sup> /día	230 m <sup>3</sup> /día
2517.6 Kg	3014.7
0.808	0.808
3115.84	3731.091

1865.54 litros por 12 horas

##### Cálculos del Filtro

Ancho	80 cm.
Largo	80 cm.
Espesor de torta	2.5 cm.
Volumen de cámara	1600 cm <sup>3</sup>
	16 litros de cámara
% volumen útil cámara	85 %
Volumen útil cámara	13.6 L/cámara
Número de cámaras	23
Volumen total	321.8 L de cámaras/filtro
Número de lotes filtrados	6 veces por día

## **CAPITULO VI**

### **DETERMINACIÓN DE CIANURO TOTAL – STANDARD METHODS**

#### **6.1.-Presentación del método.**

Los métodos de análisis para cianuro total, son métodos que están normados internacionalmente, se encuentran en documentos que se han establecido por consenso y aprobado por un organismo reconocido, como por ejemplo el Método estándar(Standard Methods).

Este método está desarrollado por organizaciones de prestigio como la ASTM ("American Society for Testing and Materials") o la AOAC ("Association of Official Analytical Chemists"). Precisamente, una de las mayores razones para la existencia de estas organizaciones es el desarrollo de métodos de probada exactitud y precisión. Estos métodos se someten a intensas investigaciones por un gran número de analistas y laboratorios antes de adquirir el calificativo de estándar. Puede prescindirse de su validación por parte del laboratorio, al menos que se hayan efectuado algunas modificaciones o se apliquen a matrices diferentes para las que fueron desarrollados.

Los dos protocolos de mayor uso en la determinación del cianuro total son los descritos en ASTM-1984 y ALPHA-1989. El proceso básico es común a ambos métodos y consiste en la destilación con reflujo de la muestra mediante calor, ácido sulfúrico 1:1, un catalizador de cloruro de magnesio, como indicador rojo de metilo en un medio básico y en vacío. El instrumental de destilación sugerido es distinto en ambos protocolos, pero los procedimientos son los mismos.

#### **El método espectrofotométrico.**

Es utilizado para determinar la concentración de cianuros inorgánicos en aguas residuales, potables y aguas naturales. Este método detecta cianuros

inorgánicos que están presentes tanto en forma de sales simples solubles como de radicales complejos.

Los cianuros, como ácido cianhídrico (HCN), son liberados por el reflujo de la muestra con un ácido fuerte, el ácido cianhídrico se adsorbe en una disolución de hidróxido de sodio (NaOH). El ión cianuro en la disolución adsorbente se determina entonces por espectrofotometría.

En la medición espectrofotométrica, el cianuro se convierte en cloruro de cianógeno (C Cl) por reacción con cloramina-1 a un pH menor de 8 evitando que se lleve a cabo la hidrólisis de los cianuros. Después de que la reacción termina, el color se forma por la adición del reactivo ácido piridina-barbitúrico. La concentración de hidróxido de sodio (NaOH) debe ser la misma en los estándares y la muestra para obtener colores comparables de intensidad.

#### PRINCIPIO DEL METODO:

A continuación se ilustra la determinación del método elegido.



Foto 16.- Se muestra el instrumental para el método de la S'M.

La destilación con reflujo libera el gas del cianuro de hidrógeno (balón N°1), que luego es absorbido en una trampa que contiene hidróxido de sodio diluido (balón N°3), los interferentes como los sulfuros son captados (en el balón N°2) por el acetato de plomo, la muestra inicialmente toma un color amarillo por el indicador en medio básico (balón N°1). La solución resultante (en el balón N°3) es analizada por cianuro de sodio mediante colorimetría. Estos procedimientos han sido empleados con ligeras modificaciones durante los últimos 15 años. A través de ellos se pueden cuantificar todos los cianuros complejos excepto los de cobalto, oro y platino

Tabla N°31.- Clasificación de los métodos analíticos según su exactitud(A) y precisión (P).

CLASE	Relación P/A	Nomenclatura
A	<0,01%	P/A Muy alta
B	0.01-0,1%	P/A alta
C	0,1-1%	P/A Intermedia
D	1-10%	P/A Baja
E	10-35%	Semicuantitativo
F	>35%	Cualitativo

#### 6.1.1.-Objetivo.

Aplicar un método normalizado en la determinación del cianuro total, que permita cuantificar, soluciones cianuradas para cualquier concentración con una eficiencia de destilación de 100% ± 4 y un factor de recuperación mayor e igual a 1 como es el STANDARD METHODS de la ASTM.

#### 6.1.2.-Recolección de muestras.

Se realizó un compuesto de 20 litros de solución que consistió en la toma de 1 litro cada media hora, esta muestra fue agitada por un tiempo de 10 minutos y luego se dejó a que sedimente o decante por un tiempo de cuatro horas.

Pasado ese tiempo se procedió a filtrar 6 litros de la muestra con código Muestra- y 6 litros de la muestra con código Muestra-E , filtrado los 6 litros de cada muestra se homogenizó y se guardó en frascos de 1 litro para ser repartidos a los siguientes Laboratorios; AL , IN PECTORATE, SGS, UNI.

### 6.1.3.- Preservación de las muestras.

Una vez que se ha recolectado (o a medida que van siendo recolectadas ) deberán preservarse, con el fin de evitar pérdidas de las especies de cianuro o cambios en las mismas. Las pérdidas o cambios más comunes están relacionados con la volatilización, oxidación y foto descomposición. La presencia de azufre reducido ( sulfuro ) también requiere un pretratamiento químico compuesto que interferirá en el análisis posterior. En todas las referencias se recomienda la preservación de muestras de cianuro con hidróxido de potasio o sodio para mantener pH por encima de 13.0 evitando así la volatilización del cianuro como  $\text{HCN}$  . Igualmente es recomendable el almacenamiento en un frasco ámbar oscuro con el fin de reducir la foto descomposición de los cianuros de hierro.



Foto 17.-Muestras codificadas y preservadas enviadas a los diferentes laboratorios de Lima.

## 6.2.-Consideraciones generales para el análisis de cianuro total.

El análisis resulta particularmente importante para el análisis de aguas residuales que crean problemas de interferencia. Por ejemplo, si se sabe que determinada agua residual contiene Oxidantes residuales y se agrega un agente reductor (ejemplo: arsenito de sodio) para evitar dicha interferencia. Deberá añadirse una mezcla que contenga cianuro sódico y/o cianuro férrico para confirmar la eficacia de la medida correctiva. Si la adición no es cuantificada adecuadamente (vale decir, se logra una recuperación de 80%) , puede decirse que aún subsisten los interferentes en la destilación.

Una de las desiciones que debe tomarse al establecer un programa de Garantía de calidad del laboratorio consiste en cuando utilizar los estándares de cianuro complejo como el ferri-cianuro de potasio  $[(K_3Fe(CN)_6)]$  o cuando utilizar los estándares del tipo de análisis que está realice, esto es: Cianuro Total, Cianuro Disociable con Ácido Débil o Cianuro Libre . Se recomienda el uso de ferri-cianuro de potasio para los análisis de Cianuro Total y/o Cianuro de Potasio debido a que se trata de un estándar primario y debe ser completamente recuperado en el análisis. Aunque el Cianuro de potasio se emplee generalmente como una adición conocida en el procedimiento de cianuro disociable con ácido débil, el ferricianuro deberá utilizarse para garantizar que los cianuros complejos no se descompongan bajo condiciones de disociación con ácido débil.

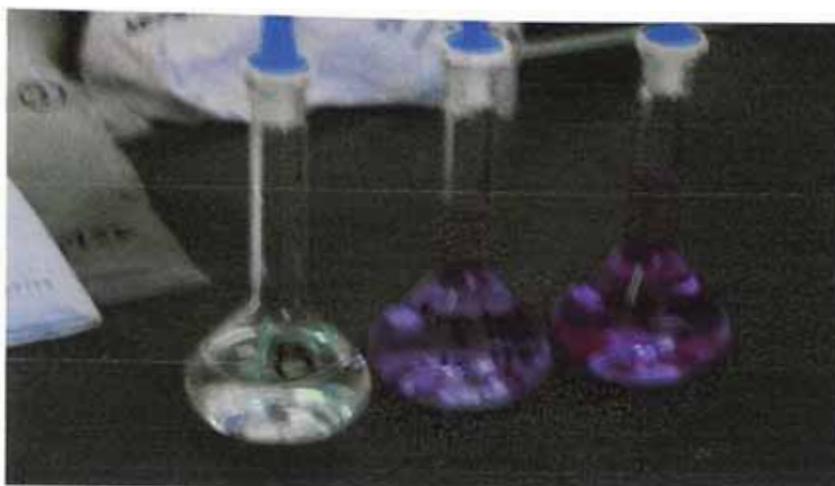


Foto N°18.-Blanco, muestras que sirven como patrón de referencia (Estándar primario como KCN)

### 6.2.1 Parámetros a examinar

La concentración de metales, especialmente zinc, níquel, cobre y fierro disueltos, pueden ser de utilidad, ya que los complejos de cianuro están formados por estos metales. El hierro férrico( $\text{Fe}^{+3}$ ) muestra muy baja solubilidad en el agua a un pH neutro. No obstante, si el hierro férrico está formando complejos con cianuro, los valores de hierro disuelto reportados por el análisis serán considerablemente mayores que los límites aceptados de solubilidad atribuibles a las formas no complejas de hierro férrico. Es así que una elevada concentración de hierro disuelto, junto a una alta concentración de cianuros total y una relativamente baja concentración de cianuro disociable en ácido débil, ofrece una buena indicación de la presencia de un complejo de cianuro de hierro. Sin embargo, deberá tenerse cuidado al interpretar los resultados obtenidos a partir de los datos del metal disuelto, puesto que el hierro (y otros metales) también pueden estar presentes en la solución como complejos orgánicos, coloides estables o en su forma reducida( $\text{Fe}^{+2}$ ).

Los parámetros más útiles a examinar son:

Pruebas físicas pH, conductividad, sólidos en suspensión. Estos son indicadores de contaminación en el cuerpo receptor y son útiles para evaluar el tratamiento de las aguas residuales.

Metales: fierro, cobre, cadmio, cinc, cromo, arsénico y otros, dependiendo de la operación. Como se indicó anteriormente, muchos metales forman complejos con el cianuro y pueden indicar la presencia de residuos mineros en el cuerpo receptor.

#### 6.2.2.-Interferentes presentes en la destilación.

Las interferencias mas notorias que afectan a este procedimiento son las siguientes:

\*El sulfuro como ( $H_2S$ ) puede destilar en la solución de absorción y afectar el color (ASTM, 1984) . Esta interferencia puede eliminarse antes de la destilación mediante la precipitación con acetato de plomo o carbonato de plomo. El cloruro de cadmio puede agregarse a la solución absorbente para precipitar todo sulfuro residual.

\*Los agentes oxidante como el cloro, peroxido de hidrógeno y el ozono son también un problema en el análisis de las aguas residuales tratadas puesto que su presencia reducirá los valores de cianuro debido a la oxidación de parte del cianuro presente en la muestra. Esta interferencia puede eliminarse agregando agente reproductores como el ácido ascórbico, arsenito de sodio o bisulfito sódico. Dichos agentes reductores deberán ser agregados en el campo.

\*El nitrito puede formar HCN al reaccionar con compuestos orgánicos durante la fase de destilación. El nitrato puede reducirse a nitrito y arrojar resultados incorrectos. Con el fin de evitar la interferencia del nitrito o del nitrato, deberá agregarse ácido sulfámico a la muestra antes de la destilación.

\*El tiocianato, de estar presente, puede descomponerse durante el proceso de reflujó se recomienda el uso de ácido hidroclohidrico y cloruro de hidroxilamina como reactivos para el reflujó de ácido, lo cual evita la descomposición de los tiocianatos que puedan estar presentes en las aguas residuales. El ácido sulfúrico y el cloruro de magnesio son reactivos citados por ASTM (1984) y ALPHA (1989). No obstante en el caso de muestras que contienen niveles muy elevados de tiocianato, el método de ácido sulfurico mas cloruro de magnesio puede provocar una ligera descomposición del tiocianato, alterando en forma significativa aquellas muestras con bajos niveles de cianuro (ASTM 1984). Esto tiene importantes consecuencias en las muestras tomadas en las proximidades de los asientos mineros.

En los métodos antes mencionados se recomienda una prueba colorimétrica para el análisis de muestras de baja concentración de cianuro. Los métodos antes mencionados se recomienda una prueba calorimétricos utilizan generalmente cloramina - T como oxidante. Los reactivos colorimetricos recomendados varían de una publicación a la otra, sin que al parecer exista alguna ventaja concreta entre ellos en términos de la sensibilidad del análisis. Los métodos estándar utilizados en la actualidad (ASTM 1984 y ALPHA 1989), emplean un reactivo de ácido barbitúrico y piridina.

El límite normal de detención reportado utilizando un control punto final calorimétrico final es de 0.005 mg/L. Sin embargo, la concentración de cianuro en las muestras de aguas residuales pueden ser demasiado elevadas para que esto sea de utilidad. Cuando las concentraciones de cianuro sobrepasan los 10 mg/L, se recomienda una titulación con nitrato de plata como control final.

### 6.2.3. Análisis químico de muestras según método.

Con este método se pueden analizar muestras de diferentes concentraciones y de relave cianurado ejemplos:

- Muestras de soluciones con concentraciones mayores a 500 ppm.
- Muestras de soluciones con rangos de 100ppm a 500 ppm.
- Muestras de soluciones de 10 a 100 ppm.
- Muestras de soluciones de 1 ppm a 10ppm.
- Muestras de soluciones de 0 ppm a 1ppm.
- Eficiencia de Destilación.
- Recuperación de la Muestra.
- Análisis de Cianuro Total en la muestra de relave, es decir cuanto de Cianuro total queda en el relave cianurado.



Foto 19.- Espectrofotómetro, calibración de 0-100% de Transmitancia con el Blanco.



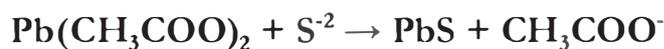
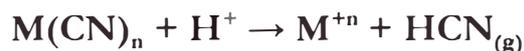
Foto N°20.- Equipo de Destilación de cianuros; Laboratorio de Espectrometría – UNI – FIGMM

### 6.3.-Fundamento teórico de las reacciones químicas

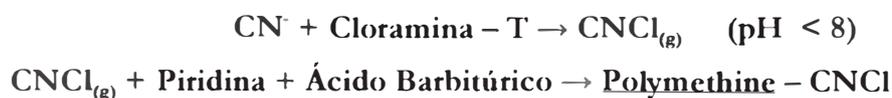
El ácido cianhídrico se encuentra presente en la forma de cianuro  $\text{CN}^-$  en las aguas de procesos industriales y mineros. Como su carácter tóxico es uno de los más altos, es indispensable contar con el método de análisis confiables para diferentes rangos de concentración.

El tipo de tratamiento preliminar de muestra varía según la sustancia interferentes presentes (sulfuros, ácidos grasos y agentes oxidantes) que en mayoría se elimina por destilación.

Ecuaciones que ocurren en la destilación:



El cianuro es determinado en solución rojo-azulado de  $\text{CNCl}_{(g)}$  junto a la piridina-ácido barbitúrico. Se lee a una longitud onda de 578 nm.



Complejo rojo azulado.

### 6.3.1. Reactivos necesarios

- Cloramina – T .
- Buffer Acetato
- Hidróxido de sodio.
- Solución de Piridina – Ácido Barbitúrico
- Solución stock de  $1000 \text{ mg C}^{-2} / \text{L}$ .
- Solución Madre de  $1 \text{ mg C}^{-2} / \text{L}$   
acetato de plomo.
- Cloruro de magnesio.
- Ácido sulfúrico.

### 6.3.2. Determinación del procedimiento

- A.**-Colocar en el tercer balón del sistema de destilación 10 mL de hidróxido de sodio 1
- B.**- Colocar en el segundo balón (balón de recolección de cianuro) del sistema de destilación 10 mL de acetato de plomo.
- C.**- Añadir 190 mL de  $\text{NaOH}$ , al balón de destilación a través del pico central.
- D.**- Añadir 10 mL de la 1ra dilución de muestra de agua (5 mL cabeza/250 mL  $\text{NaOH}$ ).
- E.**-Agregar 5 mL de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Agregar indicador rojo de metilo.
- F.**-Armar el sistema sellando las uniones para evitar fuga de gas.

**G.**-Encender la bomba de vacío a 220V, asegurándose de que haya burbujeo suave y constante en los tres balones (para que la muestra no suba por el tubo lateral produciendo pérdidas).

**H.**-Encender la estufa del balón de destilación en la conexión de 220V por  $\frac{1}{4}$  de hora ó 15 minutos hasta que hierva el agua del balón de destilación.

**I.**-Añadir al balón de destilación por el tubo lateral 15 mL de  $H_2SO_4$  lentamente.

**J.**-Mantener la destilación por dos horas.

**K.**-Durante la hora de destilación en caso de ser muy violenta la ebullición en balón de destilación conectar a 110V por unos minutos y luego volver a 220V para mantener la temperatura. También verificar la acidez de la solución en dicho balón.

**L.**-Al terminar la hora de la destilación, apagar la plancha y enfriar por 30 minutos el sistema con la bomba de vacío encendida.

**M.**-Apagar la bomba y recoger el destilado enjuagando varias veces en un frasco de polietileno.

**N.**-Luego vaciar el contenido del frasco a una fiola de 250 mL y enrasar con aOH.

**O.**-Vaciar el contenido de la fiola de 250 mL al mismo frasco de polietileno y guardar en el refrigerador.

#### **6.3.2.1.-Reactivos para la destilación.**

- NaOH Q.P
- $Pb(CH_3COO)_2$
- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
- $H_2SO_4$  Q.P

### 6.3.2.2. Reactivo para el revelado de color a leer en el Espectrofotómetro.

- Cloramina – T .
- Buffer Acetato (para 60 mL).
- NaOH (para 250 mL).
- Solución de Piridina – Ácido Barbitúrico (para 50 mL).

Guardar en un frasco ámbar con refrigeración.

- Solución Stock de 1000 mg CN<sup>-</sup> / L.
- Solución Madre de 1 mg CN<sup>-</sup>/L

### 6.4.-Obtención de resultados.

#### Lectura:

- Se trabaja con una longitud de onda de 578 nm.
- El equipo lee el porcentaje de Transmitancia, este valor de Transmitancia se convierte en Absorbancia con la siguiente formula:

$$\text{Abs} = \text{Log} (100/ \% \text{ Transmitancia}).$$

- El equipo se calibra con la solución en BLANCO de la siguiente manera:
  - \* Se enciende el espectrofotómetro.
  - \* Se lava la cubeta con la solución en BLANCO y se coloca para su lectura, debe dar el 100% de Transmitancia y al retirar la cubeta con el BLANCO el valor debe ser 0% de Transmitancia.
- Una vez calibrado se procede a la lectura de la muestra.

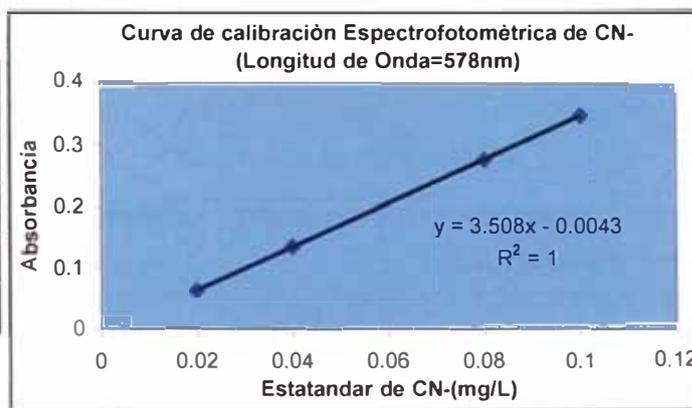
Los resultados para construir la curva fueron:

Tabla N°32.-Estándares resultados

Nro	Dilución	Std CN <sup>-</sup> (mg/L),x	% T	Absorbancia, Y
1	1mL/50mL	0.02	86	0.0655
2	2mL/50mL	0.04	73	0.1367
3	4mL/50mL	0.08	53	0.2757
4	5mL/50mL	0,1	45	0,3468

**LECTURA**

Estandar CN <sup>-</sup> ppm	Absorbancia
0.02	0.0655
0.04	0.1367
0.08	0.2757
0.1	0.3468



Luego de la Curva de calibración espectrofotométrica de CN<sup>-</sup>.

$$A = 3.508C.$$

Donde:

A= Absorbancia

C = Concentración de CN<sup>-</sup> (mg/L)

**Limite de Detección:**

$$A = 1\% \rightarrow \%T = 99\%$$

$$A = \log \left( \frac{100}{99} \right) = 0.0044$$

$$C = \frac{0.0044}{3.508} = 0.001254 \text{ mgCN}^- / L$$

### 6.5.-Cálculo de la eficiencia en destilación y factor de recuperación.

- Repetir los ítems A y B del procedimiento.
- Añadir 150 mL de NaOH al balón de destilación a través del pico central
- Repetir desde el ítem d, hasta el ítem m) del procedimiento
- Se tomó una solución madre destilada para determinar la eficiencia

La concentración elegida fue de 0,08 ppm (la preparación de esta muestra es igual que la muestra de 0,08 ppm sin destilar).

Tabla 33: Resultados eficiencia y recuperación en la destilación.

Std CN <sup>-</sup> (mg/L),x	% T	Absorbancia,	Eficiencia	Factor de Recuperación
0,08	51%	0,29	100%	
0.08 (Destilado)	52,5 (t=0min)	0,28	96.5%	1,029

### 6.6.-Aplicación del método

- En la fiola de 50 mL colocar 35 mL de NaOH
- Agregar una alícuota de 5 mL de la muestra del frasco de polietileno del ítem n, del procedimiento de destilación. Usar pipeta volumétrica.
- Añadir 1 mL de la solución buffer.
- Leer a una longitud de onda de 578 nm
- De la curva la ecuación de la curva de calibración estándar tenemos:

Tabla 34: Aplicación del método de cianuro total

Muestra	Dilución	% T	Absorbancia	CN <sup>-</sup> (mg/L)
Entrada	5mL/50mL	60.5	0,2182	0,0632

#### Forma corta:

$$C_{\text{CN}^- \text{ cabeza}} = (0.0632 \text{ mgCN}^- / \text{L}) \times \frac{50 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \times \frac{250 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times \frac{250 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} = 790 \text{ mgCN}^- / \text{L}$$

## CAPITULO VII EVALUACIÓN ECONÓMICA

### 7.1.-COSTO ESTIMADO DE LAS PRUEBAS DE INVESTIGACIÓN.

-Consumo de reactivos según pruebas:

#### METODO SULFATO FERROSO + PEROXIDO

Volumen de Solución tratada en laboratorio (L)	Consumo Sulfato Ferroso (g)	Consumo Peróxido de Hidrogeno (mL)
4	12.3	2

#### METODO ACIDO CARO 1:1

Volumen de solución (L)	Sulfato de Cobre (g)	Acido Sulfúrico (mL)	Peroxido de Hidrogeno (mL)
3	4	4	4

#### Costos reactivos:

Tipo de cambio	3.2 soles/dólar
Precio Sulfato Ferroso	2.016 soles/Kg
Precio Peroxido de Hidrogeno	1.376 soles/kg
Precio Sulfato de Cobre	2.5 soles/Kg
Precio del Acido Sulfúrico	150 soles/kg
Densidad Peroxido de Hidrogeno	1.19 g/mL
Densidad Acido Sulfúrico	1.84 g/mL

7.1.1.-EVALUACIÓN SULFATO FERROSO MONOHIDRATADO + PERÒXIDO DE HIDRÒGENO

Volumen de Solución tratada en laboratorio (L)	Consumo Sulfato Ferroso (g)	Consumo Peroxido de Hidrogeno (g)
4	12.3	2.38

CONSUMO DE REACTIVOS EN OPERACIÓN

DIARIO

Volumen de solución tratada (m <sup>3</sup> )	Consumo Sulfato Ferroso (Kg)	Consumo Peròxido de Hidrògeno (Kg)
140	430.5	83.3

MENSUAL

Volumen de solución tratada (m <sup>3</sup> )	Consumo Sulfato Ferroso (Kg)	Consumo Peròxido de Hidrògeno (Kg)
4200	12915	2499
COSTOS (US \$)	8136.45	1074.57

COSTO TOTAL (US \$) 9 211.0200

<b>RATIO</b>	<b>2.19</b>	<b>US \$/m<sup>3</sup> tratado</b>
--------------	-------------	------------------------------------

7.1.2.-EVALUACIÓN SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO + ÀCIDO CARO 1:1

Volumen de solución (L)	Sulfato de Cobre (g)	Acido Sulfúrico (g)	Peroxido de Hidrogeno (g)
3	4	7.36	4.76

Gasto de Acido	S/. 1.10	US \$ 0.345
Gasto de Sulf	S/. 0.01	US \$ 0.003
Gasto de Peroxi	S/. 0.01	US \$ 0.002
<b>TOTAL</b>		<b>US \$ 0.350</b>

Si en 3 litros de solución se gastó US\$ 0.35 en 140000 litros se gastará US \$ 16341.35

entonces el ratio US \$/m<sup>3</sup> t **116.72 US \$ / m<sup>3</sup>**

## CONSUMO DE REACTIVOS EN OPERACIÓN

### DIARIO

Volumen de solución (m <sup>3</sup> )	Sulfato de Cobre (Kg)	Acido Sulfúrico (Kg)	Peroxido de Hidrogeno (Kg)
140	186.67	343.47	222.13

### MENSUAL

Volumen de solución (m <sup>3</sup> )	Sulfato de Cobre (Kg)	Acido Sulfúrico (Kg)	Peroxido de Hidrogeno (Kg)
4200	5600	10304	6664
<b>COSTOS (US \$)</b>	4375	483000	2865.52

**COSTO TOTAL (US \$)    490 240.52**

<b>RATIO</b>	<b>116.72</b>	<b>US \$/m<sup>3</sup> tratado</b>
--------------	---------------	------------------------------------

## 7.2.- EVALUACIÓN GLOBAL DE COSTOS DEL PROCESO

### 7.2.1 COSTOS DE INSTALACION PLANTA

7.2.1.1 PRUEBAS METALURGICAS

7.2.1.2 EQUIPOS Y MATERIALES

7.2.1.3 CANCHAS DE RELAVES Y POZAS DE DECANTACION

7.2.1.4 MANO DE OBRA

7.2.1.5 COSTO TOTAL DE INSTALACION

### 7.2.2. COSTOS DE OPERACIÓN PLANTA

7.2.2.1 MANO DE OBRA Y SUPERVISION

7.2.2.2 CONSUMO DE ENERGIA

7.2.2.3 INSUMOS QUIMICOS

7.2.2.4 COSTO TOTAL OPERACIÓN MENSUAL

DATOS NECESARIOS PARA LOS CALCULOS		
Procesamiento Promedio	140.00	m <sup>3</sup> /dia
Tipo de cambio	3.20	soles/US\$
Precio del KwH	0.40	soles/kwh
CN total destruido	0.63	Kg/m <sup>3</sup>
CNWad destruido	0.40	Kg/m <sup>3</sup>
Kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1074.57	kg/mes
Kg FeSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	8136.45	kg/mes
KW h	761.24	kwh/mes
Kg Metal destruido	1156.20	kg/mes
Kg NaCN destruido	2637.60	kg/mes
Kg Cianuro Wad destruido	1000.00	Kg./mes
Costo Kg Cal	0.13	US\$/Kg
Costo Kg FeSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	0.63	US\$/Kg
Costo Kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.43	US\$/Kg

## 7.2.1.-COSTOS DE INSTALACIÓN PLANTA

### 7.2.1.1 PRUEBAS METALURGICAS

#### a. Materiales y Equipos de Laboratorio

Materiales	Cantidad	Precio Unitario (S/.)	Total (S/.)
Vaso de precipitado 200 ml.	2	60.0	120.00
Matraz 125 mL.	4	12.0	48.00
Vaso de precipitado 50 ml.	6	25.0	150.00
Probeta 25ml.	2	25.5	51.00
Pipeta 25 mL	1	20.0	20.00
Pipeta 50 mL	1	30.0	30.00
Embudos Vastago Corto	3	18.5	55.50
Fiola 50 mL	4	35.0	140.00
Bureta Ambar 50 mL.	2	75.0	150.00
Pizeta 500 mL.	2	12.0	24.00
Papel Indicador	2	48.6	97.18
Papel Filtro	3	3.0	8.88
Total			S/. 894.56

PROYECTO PARA LA INSTALACIÓN DE UNA PLANTA DE DESTRUCCIÓN DE CIANUROS Y ELIMINACIÓN DE METALES EN EFLUENTES CIANURADOS PROCEDENTES DEL TRATAMIENTO DE MINERALES SULFURADOS

Equipos	Cantidad	Precio Unitario (S/.)	Total (S/.)
Agitador de hélice	1	8000.0	8000.00
Potenciometro	1	960.0	960.00
Balanza Analitica	1	1280.0	1280.00
Total			S/. 10 240.00

b. Personal

Personal	Meses	Sueldo/Mes (S/.)	Total (S/.)
Ingeniero Responsable	3	4800.0	14400.00
Asistente	3	1500.0	4500.00
Total			S/. 18 900.00

c. Análisis Químico

Análisis Químico	# de Pruebas	Costos (S/.)	Total (S/.)
Cianuro Total	50	57.6	2880.00
Cianuro Libre	10	30.0	300.00
Análisis de Hierro	45	15.0	675.00
Análisis de Cobre	45	15.0	675.00
Análisis de Zinc	45	15.0	675.00
Análisis de Plomo	45	15.0	675.00
Total			S/. 5 880.00

d. Asesoramiento Bibliográfico

Bibliografía	Costo (S/.)	Ingresos Por Unidad	Total (S/.)
Libros	55	5.0	275.00
Revistas	27.5	6.0	165.00
Seminarios	96.25	4.0	385.00
Bibliografía	33	3.0	99.00
Total			S/. 924.00

e. Reactivos

Reactivos	Unidad	Cantidad	Precio/Unidad	Total (S/.)
Peròxido de Hidrógeno	kg	50.00 ml	1.38	0.08
Cal	kg	10.00 g	0.40	4.00
Sulfato de Cobre Penta	kg	50.00 g	1.34	0.07
Clorox Lejía	mL	200.00 ml	0.00	0.60
Acido Sulfúrico	kg	50.00 ml	150.00	11.10
Polisulfuro de sodio	mL	200.00 ml	0.01	2.00
Sulfato Ferroso mono	kg	100.00 g	1.34	0.13
Total				S/. 18.0

f. Otros Insumos

Otros	Cantidad (Kg)	Precio Unitario (S/.)	Total (S/.)
Papel Bond	3	20.0	60.00
Hoja Cuadrículada	3	5.0	15.00
Utensilios de Escritorio	1	50.0	50.00
Cds	3	15.0	45.00
Cinta Impresora	2	15.0	30.00
Frasco de Polietileno 500 mL	100	32.0	3200.00
Total			S/. 3 400.00
Descripción	Subtotal (S/.)	Subtotal (\$)	
● Material y Equipo	11134.56	3479.55	
● Personal	18900.00	5906.25	
● Analisis Químico	5880.00	1837.50	
● Asesoramiento Bibliográfico	924.00	288.75	
● Reactivos	17.98	5.62	
● Otros	3400.00	1062.50	
		<b>\$ 12 580.17</b>	

### 7.2.1.2 EQUIPOS Y MATERIALES

EQUIPOS	Cant.	Precio (US\$)	Parcial (US\$)
Cajón Receptor	1	100	100.00
Tanque de paso 3'Φ 3'	1	650	650.00
Tanque de 10' Φ 10'	5	15 000	75 000.00
Tanque Pulmon 1 m <sup>3</sup>	1	550	550.00
Tanque 2 m <sup>3</sup>	1	650	650.00
Tanque 2.5 m <sup>3</sup>	1	700	700.00
Tanque 3 m <sup>3</sup>	1	900	900.00
Bomba Wifley 1.5 k	1	18 500	18 500.00
Bomba Sumergible de 4" Φ	1	12 000	12 000.00
Bomba de Tornillo 4" Φ	2	25 000	50 000.00
Bomba Dosificadora Milton Roy	2	12 000	24 000.00
Bomba Sumergible de 2" Φ	1	12 000	12 000.00
Columnas de Carbón Activado	3	450	1 350.00
Filtro Prensa Sriver	1	20 000	20 000.00
Reservorio de Agua	2	357	714.29
<b>TOTAL</b>			<b>\$ 217 114.29</b>

MATERIALES	Medida	Cantidad	Precio (US\$)	Total (US\$)
<b>Tuberías</b>				
Tubería de PVC 4" Diámetro	m	4000	2.75	11 000
Tubería HDP 4" Diámetro	m	3500	2.75	9 625
Válvulas Check 4"	Unidad	4	320	1 280
Cimentación de bases bombas	Total	1	16000	16 000
<b>TOTAL</b>				<b>\$ 37 905.00</b>

**COSTO TOTAL EQUIPOS Y MATERIALES**

**\$ 255 019.29**

### 7.2.1.3 CANCHAS DE RELAVES Y POZAS DE DECANTACION

DESCRIPCION	Unidad	Cantidad	Precio (US\$)	Total (US\$)
<b>A. Canchas de relaves</b>				
Preparación del Terreno		1	1 661.00	1 661.00
Perfilamiento del Talud		1	2 076.00	2 076.00
Instalación de Geomembrana	m <sup>2</sup>	5000	4.53	22 650.00
Instalación de Tubería de Drenaje	m	200	10.57	2 114.00
Disposición de Relaves en Presa	Viajes	4300	39.13	168 259.00
Cunetas y Canales		1	1.00	16 050.00
<b>B. Pozas de Decantación</b>				
Preparación del Terreno		1	415.25	415.25
Instalación de Geomembrana	m <sup>2</sup>	1250	4.53	5 662.50
Cunetas y Canales		1	1.00	1.00
<b>TOTAL</b>				<b>\$ 218 888.75</b>

### 7.2.1.4 MANO DE OBRA

DESCRIPCION	Cant.	Tiempo (Meses)	Sueldo Mensual (US\$)	Total (US\$)
<b>A. Personal de Supervisión</b>				
Ingeniero Supervisor	1	3	1400	4 200.00
Capataz	1	3	350	1 050.00
<b>B. Mano de Obra</b>				
Operarios	20	3	330	19 800.00
<b>TOTAL</b>				<b>\$ 25 050.00</b>

### 7.2.1.5 COSTO TOTAL DE INSTALACION

DESCRIPCION	COSTO (US\$)
Pruebas Metalúrgicas	12 580.17
Equipos y Materiales	254 930.00
Canchas de Relave y Pozas de Decantación	218 888.75
Mano de Obra	25 050.00
<b>TOTAL</b>	
<b>\$ 511 448.92</b>	

## 7.2.2 COSTO DE OPERACIÓN PLANTA

### 7.2.2.1.MANO DE OBRA Y SUPERVISIÓN

Personal	Sueldo Mensual (S/.)	Leyes Sociales (S/.)	Costo Mensual (S/.)
<u>Supervisión</u>			
Supervisor de Planta	4 800	4 447	9 246.72
Asistente	1 500	1 390	2 889.60
Capataz	1 000	1 853	3 852.80
<u>Operadores en Planta</u>			
Operadores	1 200	4 127	7 727.04
Total			S/. 23 716.16

**GASTO TOTAL SUPERVISIÓN Y MANO DE OBRA                   \$ 7 411.30**

### 7.2.2.2 CONSUMO DE ENERGIA

Equipo	Potencia (Kw)	Tiempo (Horas)	Costo Diario (S/.)	Total Mensual (S/.)
Agitador Tanque Sulfato	3.73	6	8.95	268.56
Bomba Milton Roy	0.75	24	14.32	429.70
Agitador Tanque de Reacción	5.60	24	107.42	3 222.72
Agitador Tanque de Reacción	3.73	24	107.42	3 222.72
Bomba Wifley	14.92	12	71.62	2 148.48
Bomba Tsurumi	11.19	12	107.42	3 222.72
Bomba Tornillo	14.92	12	71.62	2 148.48
Alumbrado Eléctrico	0.20	24	57.60	1 728.00
Total				S/. 16 391.38

**GASTO TOTAL DE ENERGIA   \$ 5 122.31**

### 7.2.2.3 INSUMOS QUÍMICOS

Insumos	Cantidad (Kg)	Precio Unitario (S/.)	Costo Mensual (S/.)
Peròxido de Hidrógeno	1074.57	1.38	1 478.61
Sulfato Ferroso monohidratado	8136.45	2.02	16 403.08
Cal	334.00	0.40	133.60
Floculante	18.00	17.60	316.80
Total			S/. 18 332.09

**GASTO TOTAL DE INSUMOS**

**\$ 5 728.78**

### 7.2.2.4 COSTO TOTAL DE OPERACIÓN MENSUAL

Ratio	Valor	Costo (US \$)
Kg $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / $\text{m}^3$ solución tratada	1.94	1.22
Kg $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{m}^3$ solución tratada	0.26	0.11
Kg $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Kg NaCN destruido	3.08	1.94
Kg $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Kg Cianuro Wad destruido	8.14	5.13
KW h / $\text{m}^3$ solución tratada	0.18	0.03
Kg $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Kg Metal destruido	7.04	4.43
Costo mensual / $\text{m}^3$ solución tratada	7.41	7.94
Costo mensual / Kg CN total destruido	12.64	12.64
Costo mensual / Kg CN Wad destruido	8.05	8.05

### 7.3 RESUMEN:

#### COŞTOS ESTIMADOS INSTALACION PLANTA

	Conceptos	Subtotal (US \$)	Total (US \$)
A.	PRUEBAS METALURGICAS		
	• Material y Equipo	3 479.55	
	• Personal	5 906.25	
	• Analisis Químico	1 837.50	
	• Asesoramiento Bibliográfico	288.75	
	• Reactivos	5.62	
	• Otros	1 062.50	12 580.17
B.	EQUIPOS Y MATERIALES		
	• Equipos	217 025.00	
	• Materiales	37 905.00	254 930.00
C.	CANCHAS DE RELAVES Y POZAS		
	• Canchas de Relaves	212 810.00	
	• Pozas de Decantación	6 078.75	218 888.75
D.	MANO DE OBRA		
	• Personal de Supervisión	5 250.00	
	• Mano de Obra	19 800.00	25 050.00
<b>COSTO TOTAL DE INSTALACION</b>			<b>\$ 511 448.92</b>

#### COSTOS ESTIMADOS DE OPERACION (Resumen Mensual)

	Conceptos	Subtotal (US \$)	Total (US \$)
A.	MANO DE OBRA Y SUPERVISION		
	• Gasto en Supervisión	3 631.25	
	• Gasto en Operadores en Planta	1 822.50	5 453.75
B.	CONSUMO DE ENERGIA		
	• Equipos y Alumbrado	5 122.31	5 122.31
C.	INSUMOS QUIMICOS		16 040.58
D.	SERVICIOS AUXILIARES		
	• Gasto en Muestreo y Analisis de Muestras	3 000.00	3 000.00
<b>GASTO TOTAL DEL TRATAMIENTO</b>			<b>\$ 29 616.64</b>
<b>COSTO POR METRO CUBICO TRATADO</b>			<b>\$ 7.05</b>

## CONCLUSIONES.

El tratamiento de destrucción de cianuro, se realiza en dos fases la primera elimina la mayor parte de la descomposición del cianuro libre, cianuro Wad y el cianuro complejos, se logra con la adición de iones cobre y iones ferrosos.

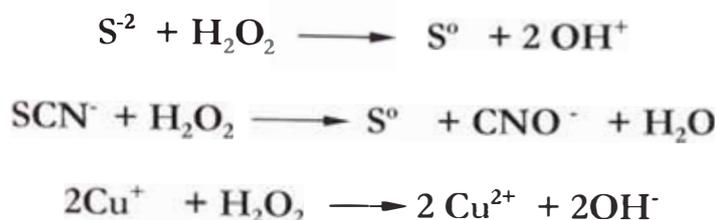
Una segunda fase de oxidación con un oxidante fuerte, como lo es el peróxido de hidrógeno, cloruro férrico, lejía y otros que se encuentran en el mercado.

El pH, juega un papel importante dentro del proceso de destrucción, la adición de sulfato ferroso monohidratado como reductor es eficaz a un pH superior a 9, en caso que se tenga que elevar el pH de la solución inicial de cabeza a tratar, será necesario un tanque acondicionador antes de la adición de este reactivo. En este tipo de solución tratado no hay problemas con el pH, en caso de lluvias continuas si la habría.

Al igual que el sulfato ferroso monohidratado, el pH del reactivo peróxido de hidrógeno puro a 50% es de 2.9, Este reactivo no tiene ningún efecto cuando se adiciona en soluciones ligeramente alcalinas, la función principal es transformar los iones ferrosos a iones férricos, para la precipitación de Arsénico en la forma de arseniato, pero debido a la acción lenta, tiene efecto en el proceso final y en las pozas de decantación de los metales pesados después de adicionar cal, la descomposición es rápida y se ha llegado a valores menores a 0.003 ppm de los metales pesados principales del proceso (Pb, Zn, Fe y Cu), en la salida de estas pozas.

La adición del ión cúprico como catalizador en las pruebas de ácido de Caro oxidará también al ión cianuro libre para producir complejo cianurado de cobre y cianato.

La presencia de especies reducidas como el tiocianato y sulfitos, aumentan el consumo de peróxido de hidrógeno durante la oxidación y se puede explicar más rápidamente con las siguientes ecuaciones:



Así mismo se consume peróxido por descomposición del agua y oxígeno en la reacción en la que los metales y el sólido en suspensión hacen de catalizador:



En relación al cianuro total la cinética de destrucción de este método ácido de Caro es rápida y sólo demora horas, pero no tiene el mismo efecto para los metales pesados llegar a 1.384 ppm de hierro y cianuro total a 0.82 ppm, indica que los complejos de hierros son los que predominan en este proceso.

En el caso de la prueba final con sulfato ferroso monohidratado se llegó hasta 61.2 ppm de cianuro total y 18.08 ppm de hierro, esto indica que no hubo una buena agitación debido al equipo con que se trabajó, si se hubiera dado el caso de que el hierro sea 1 ppm, entonces se podría asegurar este valor obtenido de 61.2 ppm.

Si el Hierro es insoluble y se encuentra en el estado  $\text{Fe}^{+3}$  precipitará en el rango de pH 5.5-8.9, si esta como ión soluble ferroso  $\text{Fe}^{+2}$ , se tiene que hacer insoluble volviéndolo a  $\text{Fe}^{+3}$  por oxidación o elevando el pH a 12.

## ANALISIS QUIMICOS DE LAS PRUEBAS

### \* Sulfato ferroso monohidratado



Foto N°21

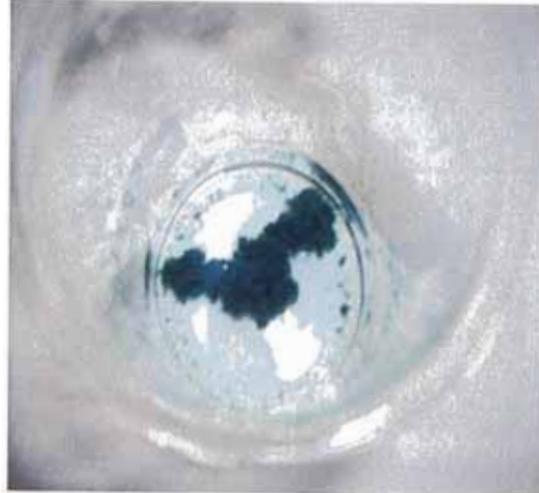


Foto N°22



Foto N°23

Foto N°21.- Como se observa, no hay una buena separación sólido-líquido, esto se da cuando existe un exceso y/o faltante de sulfato ferroso calidad-1.

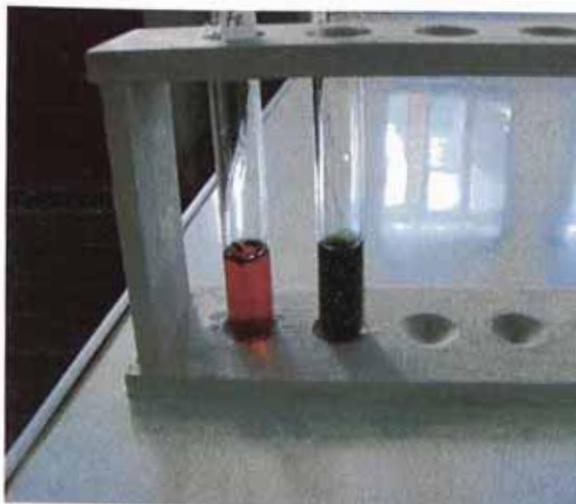
Foto N°22.- Se observa una buena separación sólido-líquido, eso indica que la destrucción se ha efectuado a valores favorables para el proceso.

Foto N°23.- foto N°22 en otra vista.

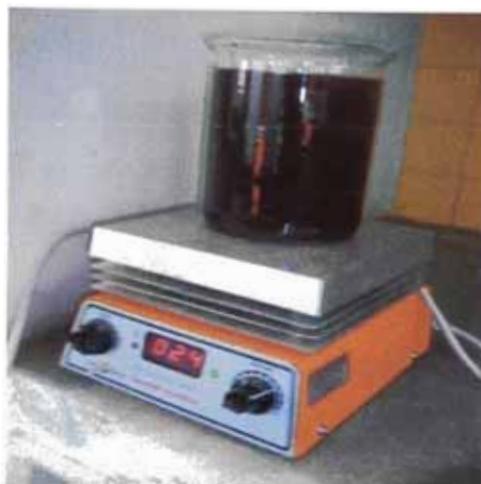
**\*Acido Caro 1:1**



**Foto N°24**



**Foto N°25**



**Foto N°26**

**Foto N°24.-** Se observa una ligera separación sólido-líquido, favorable para el proceso de acuerdo a los resultados. Este método de análisis químico es algo nuevo y no se aplica todavía en ninguna empresa del medio.

**Foto N°25.-** La cantidad de sólidos, denota la presencia de cianuros una más que la otra (cabeza y solución destruida).

**Foto N°26.-** Se tiene la muestra en reacción y el equipo utilizado.

## RECOMENDACIONES

e recomienda el uso de controladores de flujo (flujometro) con un controlador automático en la entrada de la solución a tratar.

Definir el pH óptimo de remoción con lechada de cal en la salida del proceso y que asegure la precipitación de los metales, teniendo en cuenta que a pH 7 el hierro precipita y los otros metales (cobre, zinc y plomo), lo hacen por encima de 9.

La instalación de un analizador de metales o Curier, con un controlador, para la lectura de los metales en el lugar o proceso.

El método de ácido de Caro, aplicado en condiciones de diseño planta, y los equipos con las que cuenta, daría buenos resultados en pulpa, porque: primero un acondicionamiento en la planta de procesos con sulfato de cobre pentahidratado y luego otro acondicionamiento con ácido Caro adicionado simultáneamente al tanque de agitación, la solución saliente será evacuada a la presa de relaves y luego continúa con un aumento de pH con cal, en la entrada del proceso, debido a la presencia de peróxido de hidrógeno y que este reactivo tiene mayor efecto por encima de 7, los metales pesados bajarán su concentración en esta etapa. Este método sólo será definido después de su aplicación a nivel industrial.

## BIBLIOGRAFIA

- M.D.Adams, J.S.Afr.Inst.min. The removal of cyanide from aqueous solution by the use of ferrous sulphate. Metall., Vol 92 #1. Jan. 1992.pp.17-25.
- Análisis del agua E. Merck, Darmstadt (R.F de Alemania).Universidad Nacional Mayor de San Marcos Biblioteca Facultad de Química.
- TTECSUP, Taller de Metalurgia Extractiva de Minerales Auríferos, 14 – 15 de Abril 1992
- Casapieri,PR.Scott YE, A.Simpson. 1970 the determination of cyanide ions in waters and effluents by an Auto Analyzer procedure. Chin Acta 49:188.
- GOULDE . P.D.K.A Badar y p. BROOKBASNK 1972.Determination of microgram quantities of simple and complex cyanides in water. Chem 44:1845.  
Norman Hedley and Howard. About the chemistry of cyanidation . Reprint of Article # 23 Dec.1968.
- G.B. Harris and E. Hrausse, “The Disposal of Arsenic from Metallurgical Processes: Its Status Regarding Ferric Arsenate” (TMS 1993), pp 1221-1237.5 de Abril de 1992.
- John O, Marsden and Iain House (SMI).The chemistry of gold extraction I marsden J& House, The chemistry of gold extraction II marsden J& House. Second edition.
- Marsden, J.& House . The chemistry of Gold Extraction I
- Marsden, J.& House. The chemistry of Gold Extraction II. Second edition John O , Marsden and Iain House (SMI).

- Método 4500-C -E “Colorimetric Method”, American Public Health Association, “Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater”, American Public Health Association, United States of America, Washington, DC 20005, 19th Edition 1995, pp. 4-18 - 4-24.
- M. Valcárcel, A. Ríos. La calidad en los laboratorios analíticos coordinadores Departamento de Química Analítica Universidad de Córdoba.
  - Raymond E. Kirk. Enciclopedia de Tecnología Química Tomo IV, Sala de Humanidades Biblioteca Central-U. I.
  - Quiroz Germán. Guía ambiental para el manejo del cianuro. Dirección General de Asuntos Ambientales. Ministerio de Energía y Minas. Volumen XIII. Lima