

***Degradación de Iones Cianuro
de Efluentes de Lixiviación con
Rayos Ultravioleta***

***Dr. HENRY GUSTAVO POLANCO
CORNEJO***

Universidad Nacional San Agustín - Arequipa

AREQUIPA – PERU

Septiembre 2007

ANTECEDENTES DE CONTAMINACIÓN

“La minería es una actividad económica de alto impacto ambiental”

- Papel del cianuro en contaminación
- Filosofía de desarrollo sostenible y sustentable
- Tecnologías limpias de tratamiento de efluentes
- Inversión en control de contaminación de cianuro

Problemática

- El uso del CNNa en la metalurgia del oro
- Uso de variedad de procesos de carácter químico
- Se cumple con los estándares, pero generan productos de otro tipo de toxicidad
- Los procesos de degradación biológica natural, son lentos.

Objetivo

Evaluar la fotodegradación de los iones cianuro en soluciones acuosas a escala de laboratorio, empleando radiación ultravioleta artificial (rayos UV), como elemento degradante y peróxido de hidrogeno como acelerador de la reacción de degradación,.

Planteamiento

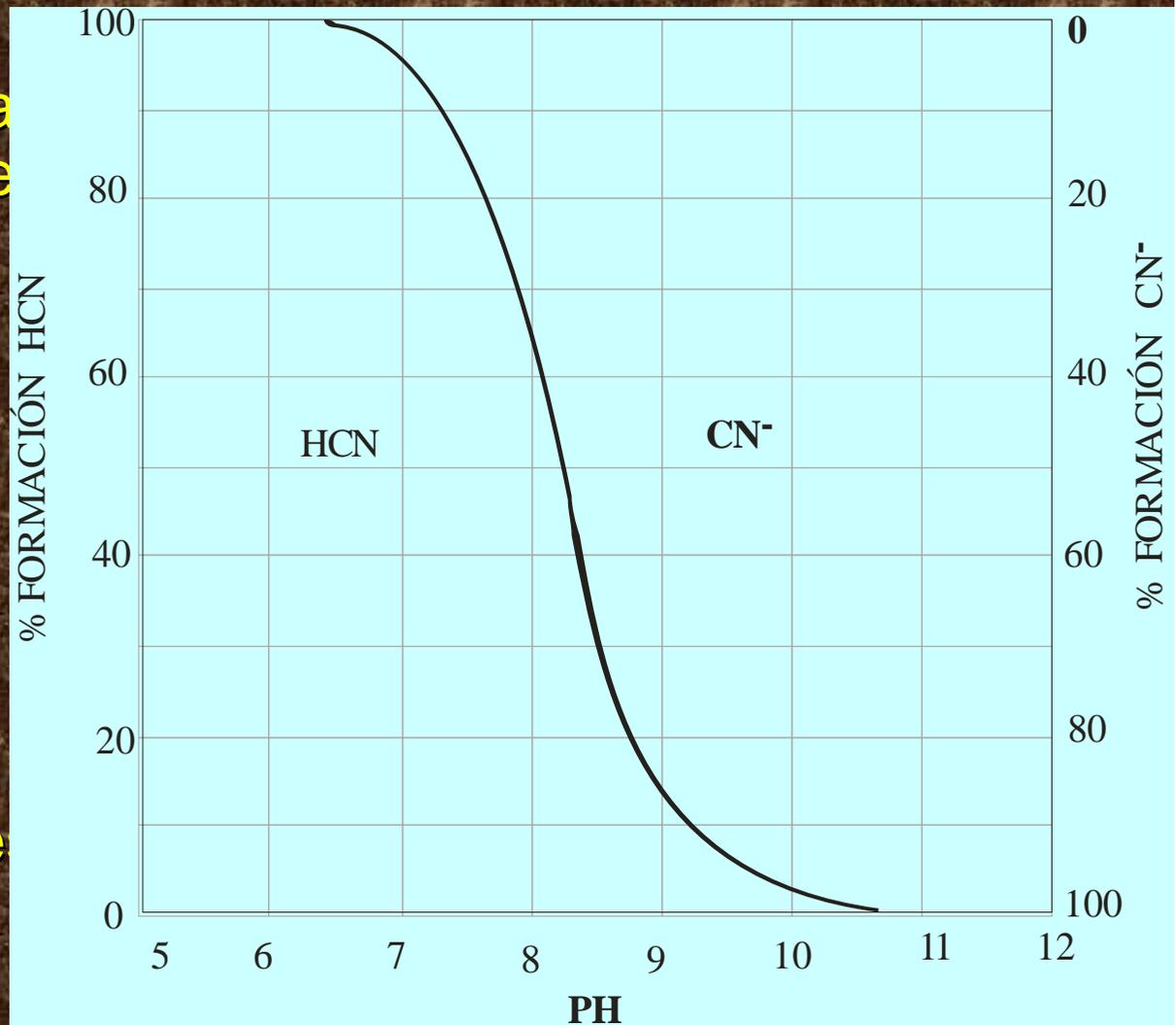
- Los iones cianuro son factibles de ser degradados usando rayos ultravioleta (UV) para producir compuestos de nitrógeno, como: nitritos, nitratos o nitrógeno elemental y anhídrido carbónico, los mismos que son elementos menos dañinos que el ion cianuro. La velocidad de reacción de la degradación del ion cianuro es factible de ser acelerada agregando determinadas cantidades de peróxido de hidrógeno al proceso de fotodegradación con rayos ultravioleta (UV).

¿Por que la fotodegradación es una alternativa?

- Degrada la materia orgánica,
- Disminuye costos de tratamiento
- Es menos complejo que el tratamiento biológico.
- Destruye los contaminantes sin transportarlos a otro medio,
- No genera residuos y no requiere de neutralización posterior.
- Configuración simple de equipos
- Bajos requerimientos energía
- No requiere ningún aditivo químico.

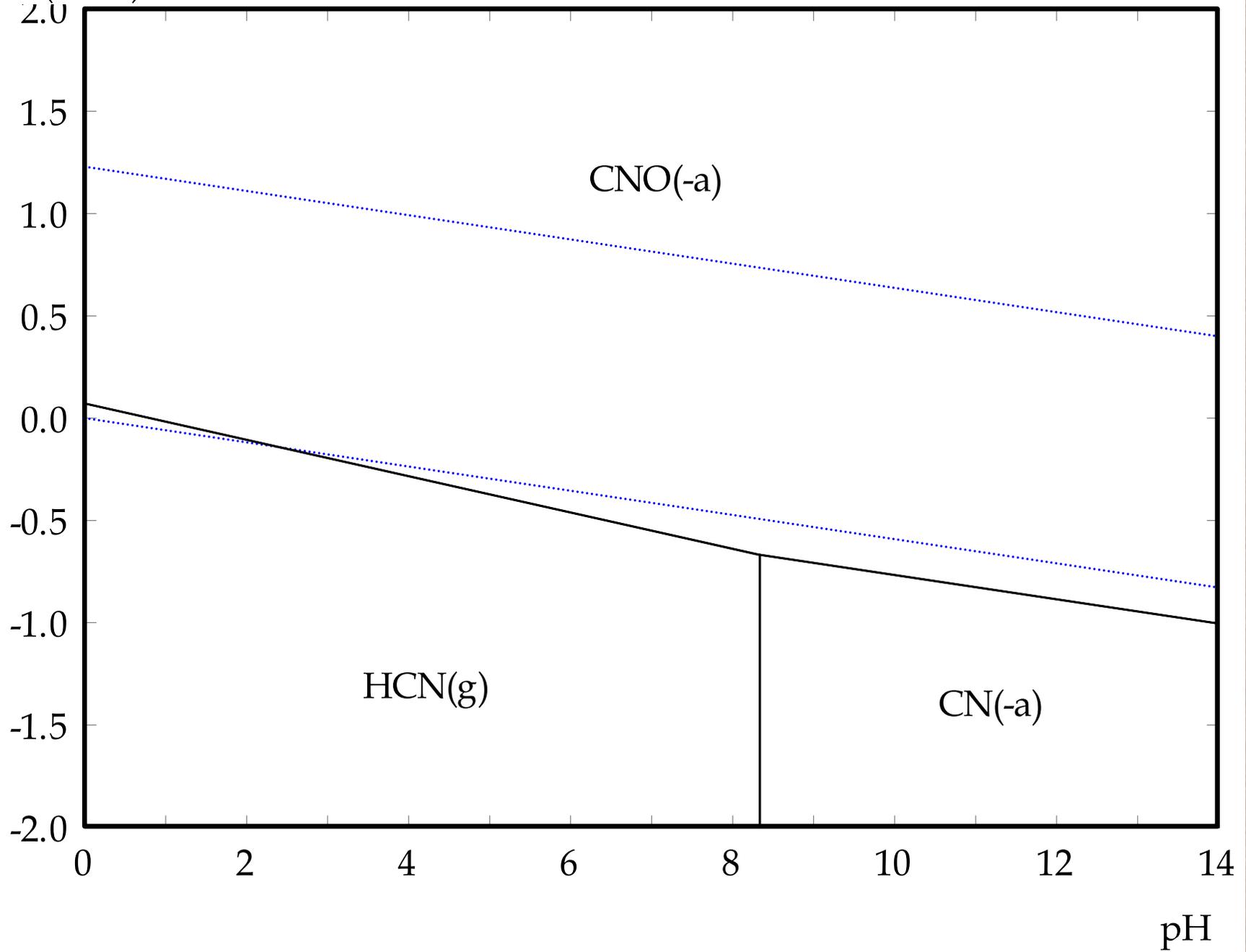
COMPORTAMIENTO QUÍMICO DEL ION CIANURO EN EL AGUA

- ❑ El cianuro libre está presente como HCN a pH 8 ó menos (puede volatilizarse).
- ❑ A pH superior a 10,5 está como CN^-
- ❑ En condiciones normales las concentraciones de HCN y CN^- son iguales a un valor de pH de 9



Eh (Volts)

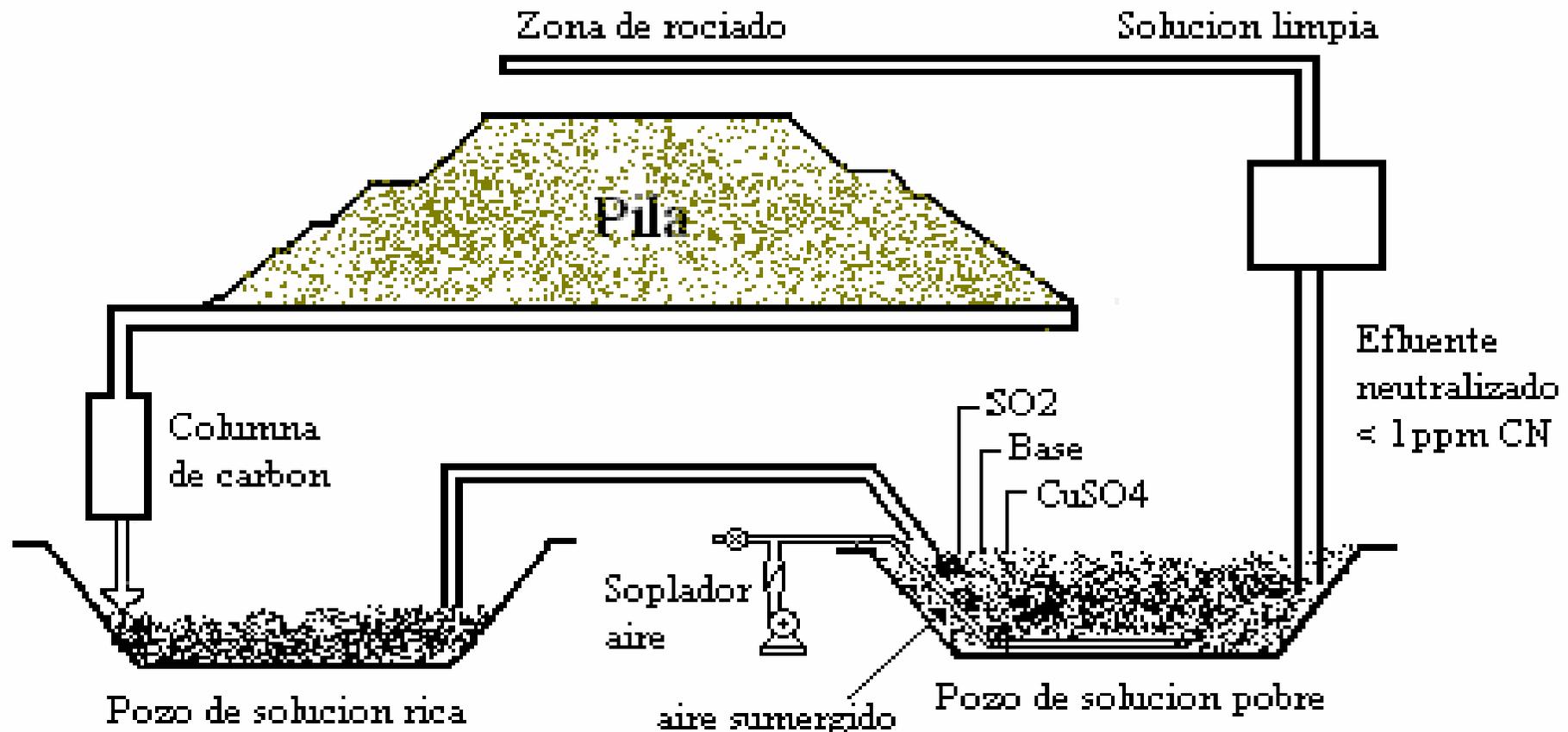
Sistema C - N - H₂O a 25 °C



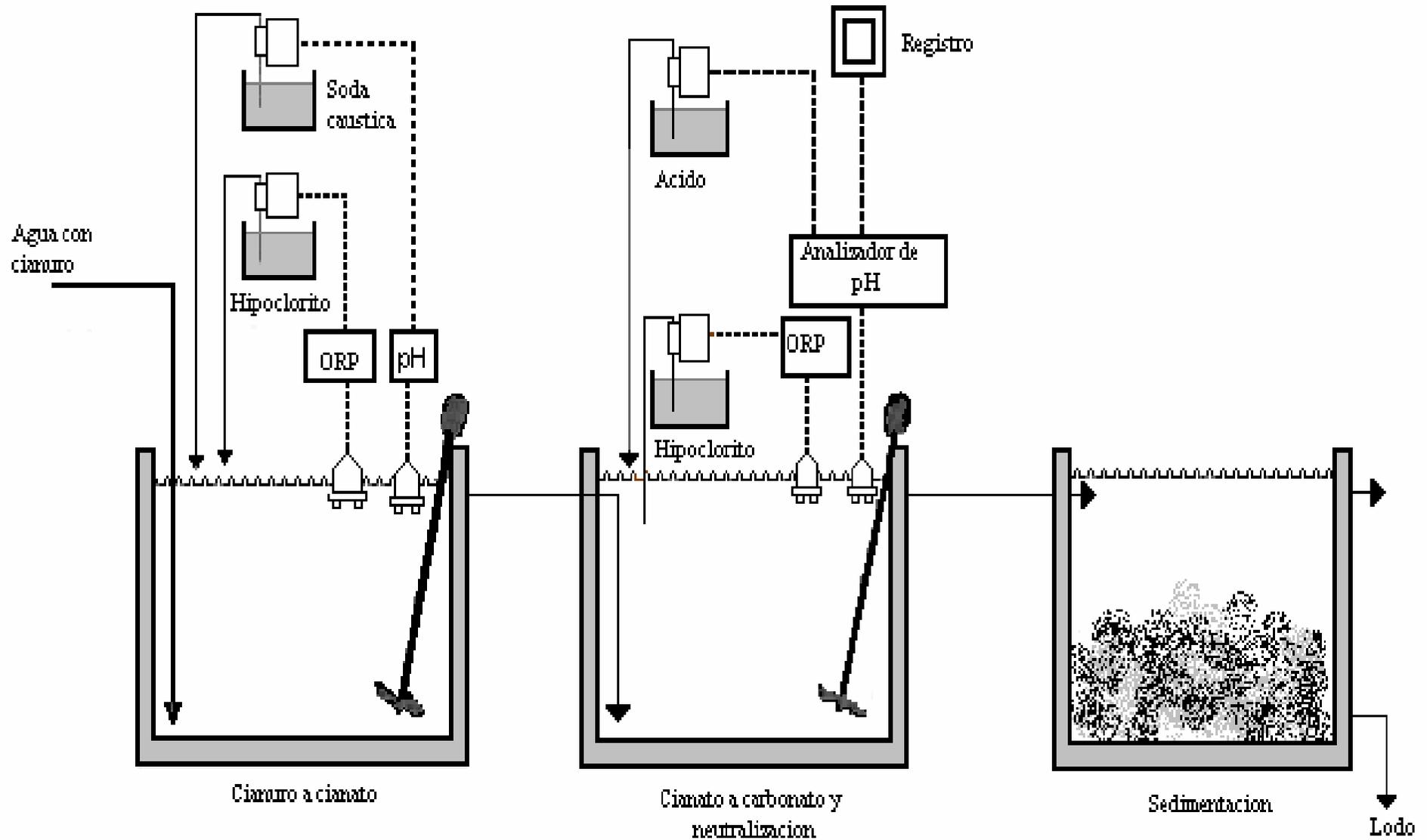
TRATAMIENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS

OXIDACION QUIMICA

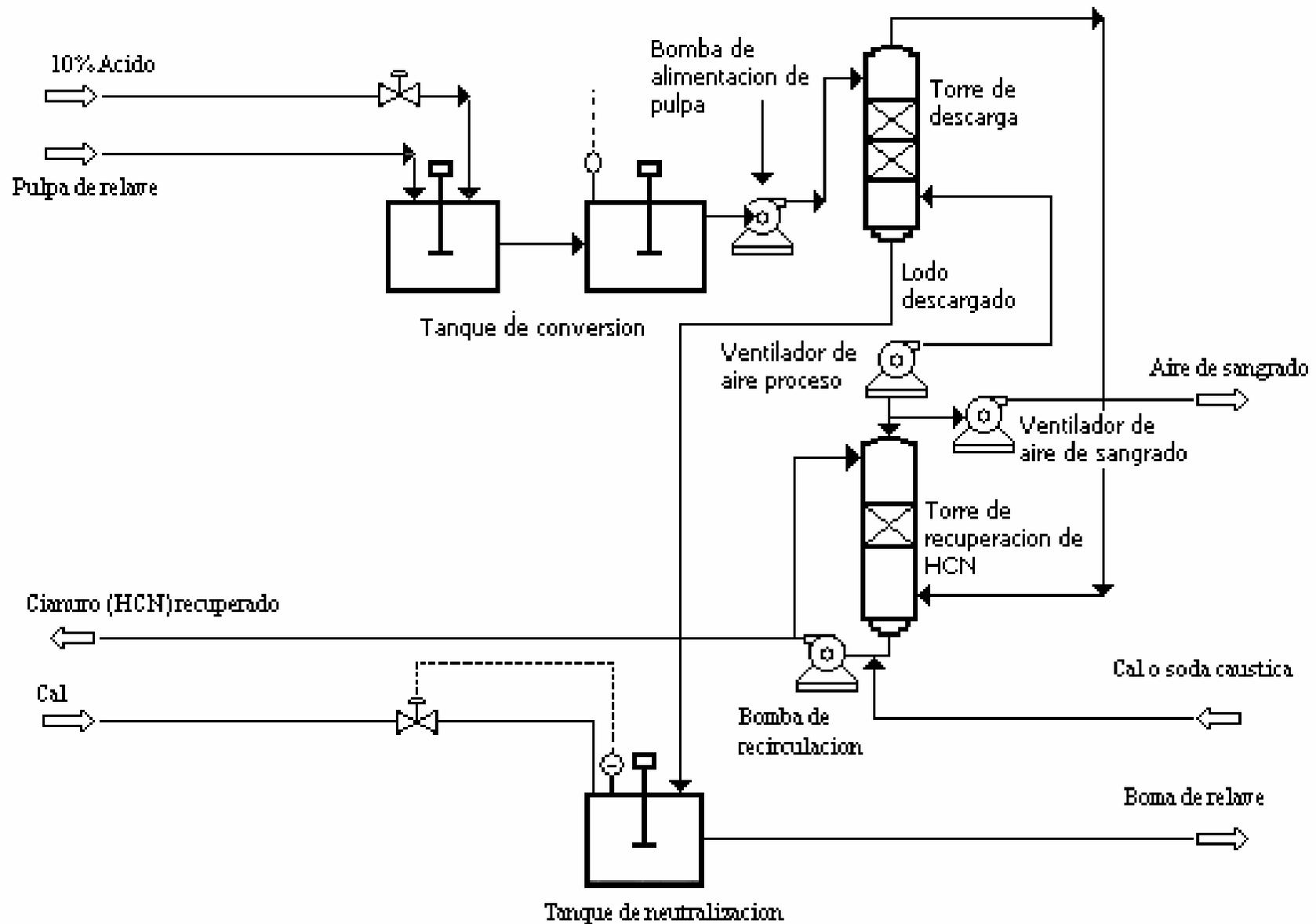
El proceso INCO SO₂/AIRE fue introducido en 1994, la desventaja del SO₂ es su agresividad química. Degrada a cianato:



Clorinación Alcalina: Utiliza el cloro como agente oxidante



Acidificación – Neutralización: Reciclado, Neutralización y Regeneración:



Procesos Químicos

- Bisulfito de Amonio
- Metabisulfito de Sodio
- Sulfito de Sodio
- Bisulfito de Sodio
- Tiosulfato de Amonio

Proceso de Descomposición Natural

El medio ambiente hidroliza el ión cianuro, produciendo formiato de amonio:



RADIACION ULTRAVIOLETA

Rayos X	UV - vacío.	UV - onda corta (UVC)	UV - onda media	UVC - onda Larga (UVA)	Luz visible
100 nm	200 nm	254 nm	315 nm	400 nm	800 nm

•Una molécula de oxígeno absorbe radiación de longitudes de onda en el intervalo entre 1600 Å y 2400 Å y se disocia en dos átomos de oxígeno.



El ozono se disocia fotoquímicamente por absorción de radiación ultravioleta de longitud de onda entre 2400 Å y 3600 Å



El oxígeno y el ozono estratosféricos absorben de 97 á 99% de la radiaciones UV entre 150 y 300 nm, procedentes del sol.

LA RADIACION ULTRAVIOLETA Y DESCONTAMINACION

- La radiación UV se aplica en desinfección de agua desde 1901
- El 90 % de la energía irradiada de las lámparas UV es en 253,7 nm, cerca del pico germicida efectivo de 265 nm.

Esterilización de Agua con Radiación UV

Descontaminación de alimentos con Rayos UV

Degradación fotoquímica de tintas con rayos UV/H₂O₂

Ventajas del Empleo de las Radiaciones UV

- No se usan químicos
- Bajo costo de inversión
- No se necesita tanque de almacenamiento.
- No hay subproductos de formación.
- No hay cambio de: color, olor, pH, conductividad, etc.
- Mediciones, sin necesidad de un operador.
- Simplicidad y facilidad de mantenimiento.
- Más efectivo que el cloro contra los virus.
- Compatible con todos los demás: filtración, osmosis inversa, intercambio iónico.

Degradación del cianuro con rayos UV

- La degradación de iones cianuros mediante rayos UV no producen compuestos tóxicos, como el cloruro de cianógeno,
- La oxidación es capaz de transformar el CN^- en productos como el cianato, CNO^- (1000 veces menos tóxico)
- U oxidar a CO_2 y NO_3^-



- Termodinámicamente es factible descomponer el cianuro a cianato como compuesto intermedio y como CO_2 como compuesto final
- Es necesario elevar el potencial del sistema con la adición del peróxido de hidrógeno como oxidante.

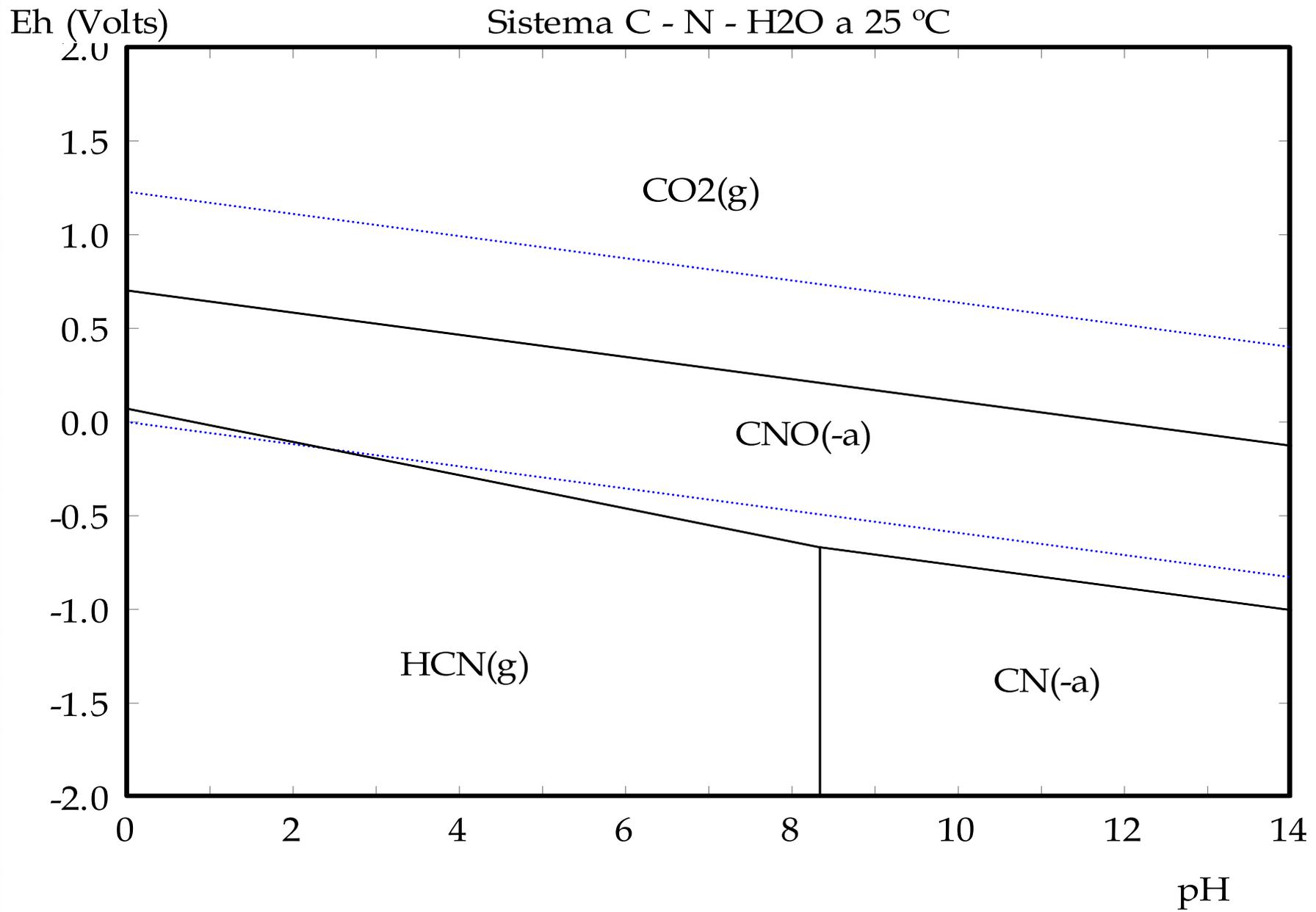


Diagrama de Eh vs. pH a 25°C para el sistema H₂O-CN. Para la degradación de cianuro 10⁻³ M

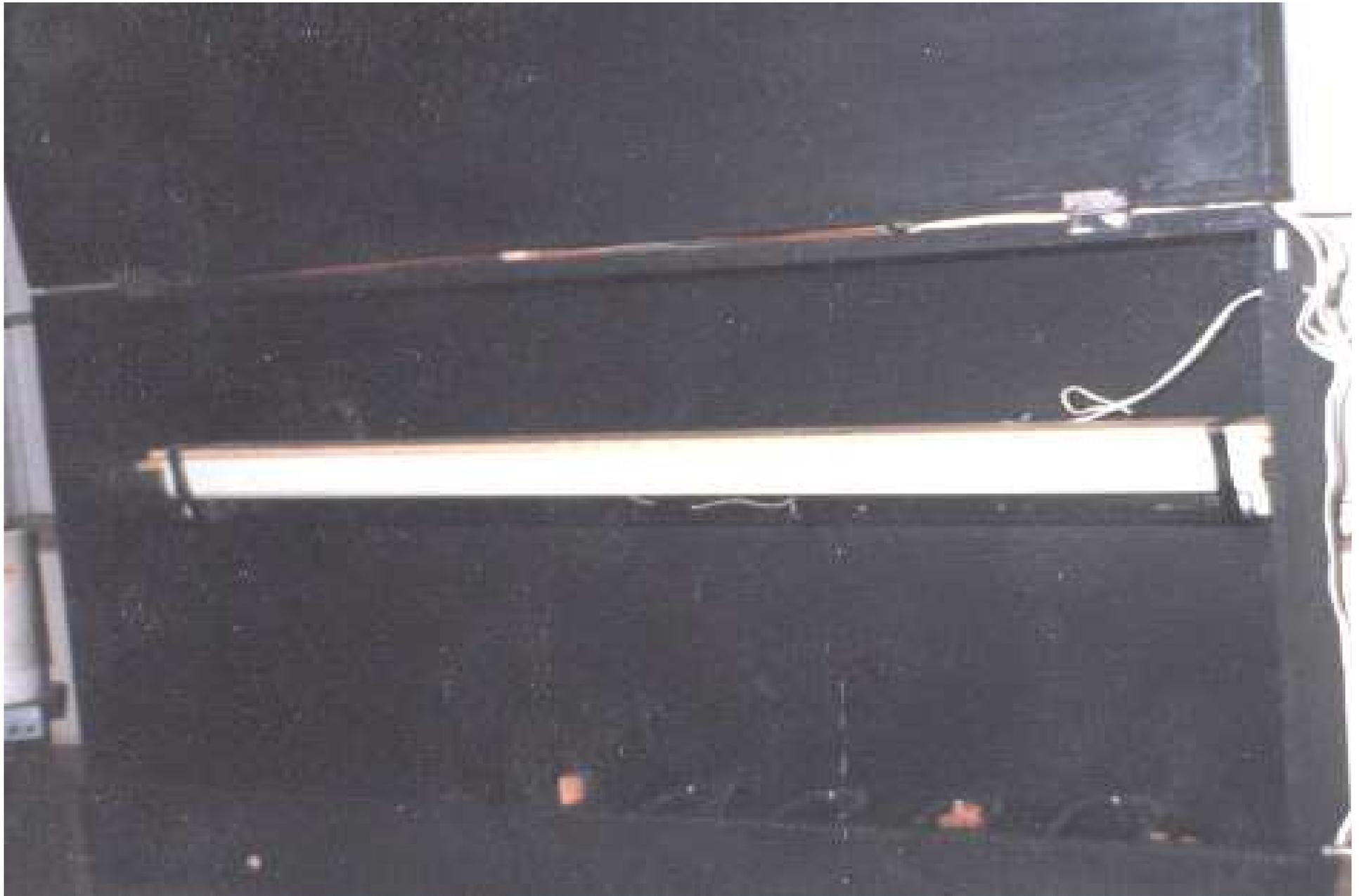
Variables del proceso de Degradación

Longitud de onda: El H_2O_2 absorbe radiación en el espectro de longitud de onda de 190 a 280 nm, se considera 254 nm.

- **Intensidad de Radiación:** La velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierta intensidad específica para cada proceso.
- **Oxidante:** Se usará diferentes proporciones de H_2O_2 : 1, 5, 10, 15, 25 ml por cada 500 ml de muestra
- **Tiempo:** Se realizará monitoreo a diferentes tiempos en función de la disminución de cianuro en la solución investigada.
- **Alcalinidad:** Se toma los mismos valores de la solución problema tal como vienen en el efluente.



Vista de equipo de Emisión de Rayos Ultravioleta



**Vista de la disposición de los tubos de emisión
de rayos ultravioleta**

PLANIFICACIÓN DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES

- Pruebas sin uso de Oxidantes y sin variación de Intensidad de Radiación
- Pruebas sin uso de Oxidantes y con variación de Intensidad de Radiación, 0

VARIABLES	MÍNIMO	MÁXIMO
Tiempo, min	0	140
Altura, cm	21,0	41,0

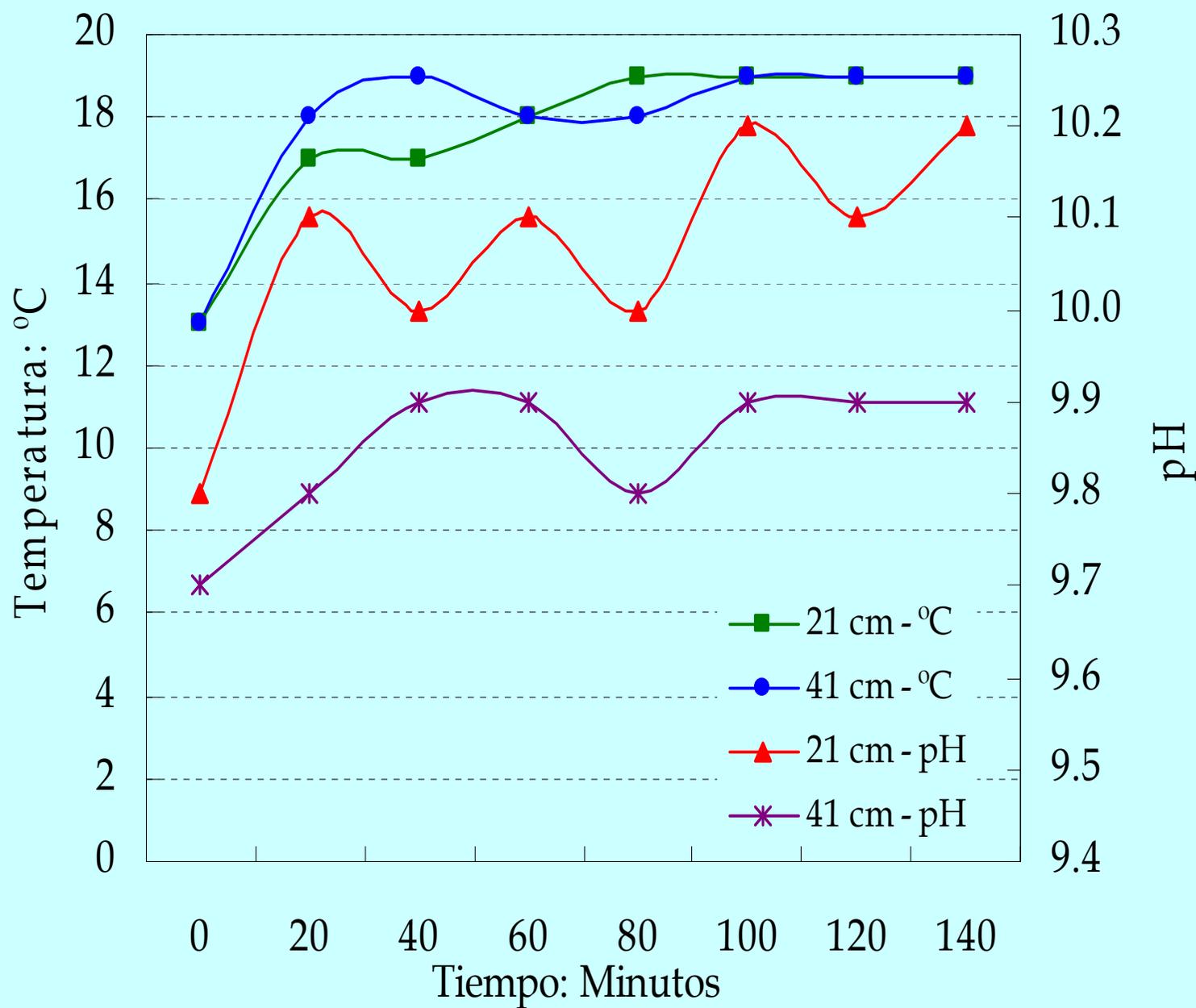
Pruebas con uso de Oxidantes y sin variación de Intensidad de Radiación

VARIABLES	MÍNIMO	MÁXIMO
Tiempo, min	0	140
Vol Oxidante H ₂ O ₂), ml	25,0	50,0

VARIABLES	MÍNIMO	MÁXIMO
Tiempo	15	90
Vol Oxidante H ₂ O ₂)	1,0	15,0

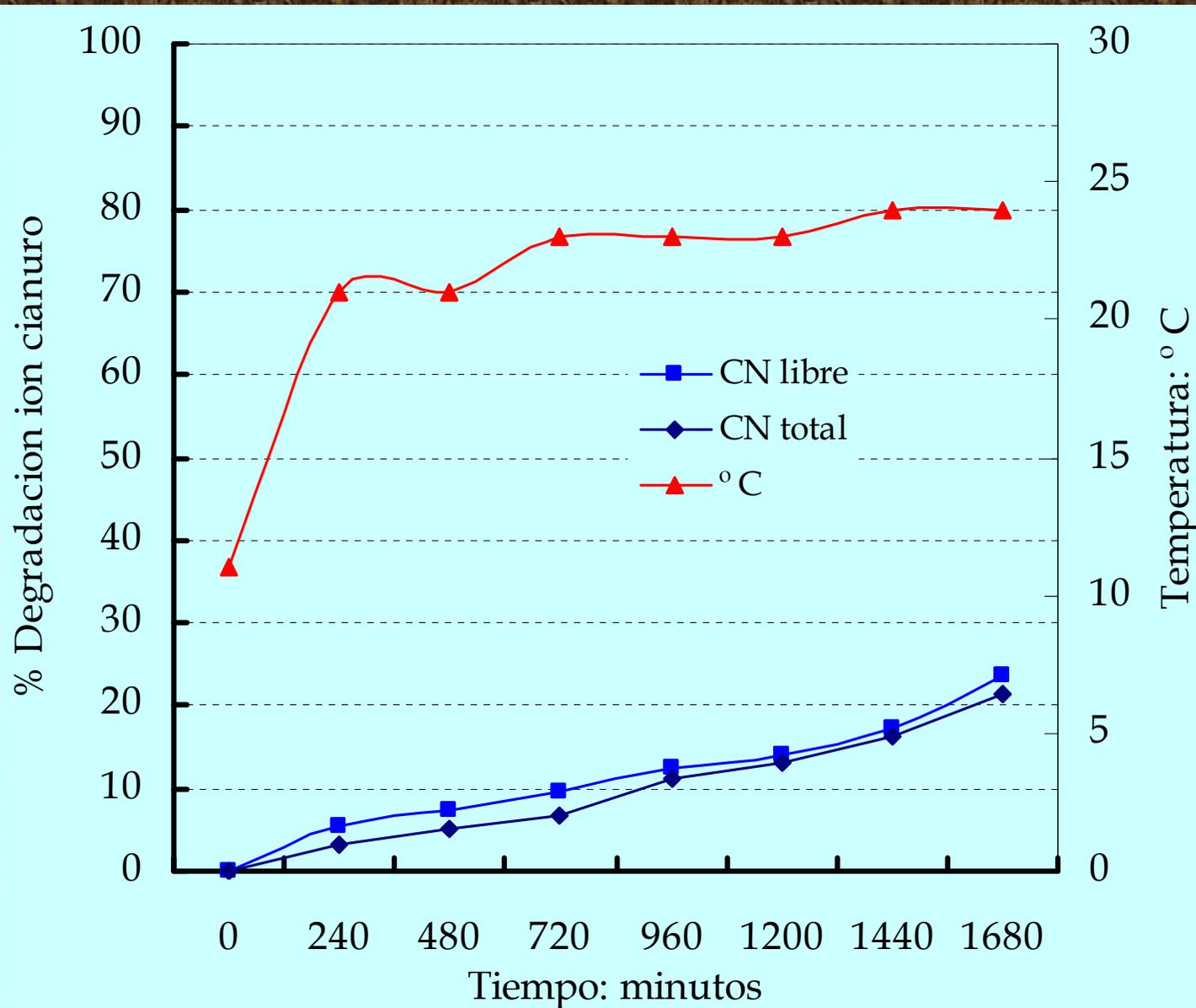






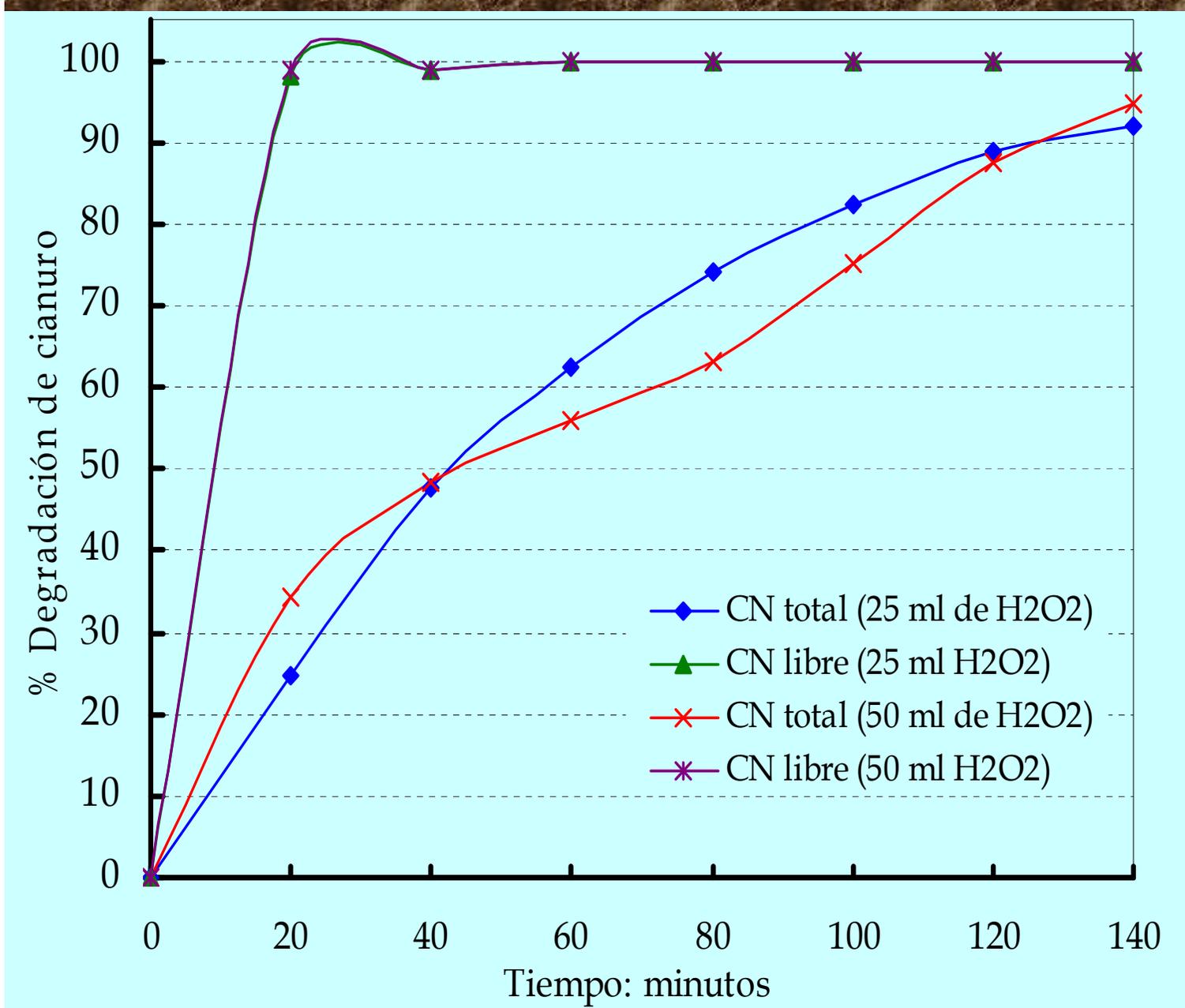
Variación de temperatura con la intensidad de irradiación sin la adición de oxidantes e intensidad de radiación constante (21 cm de altura)

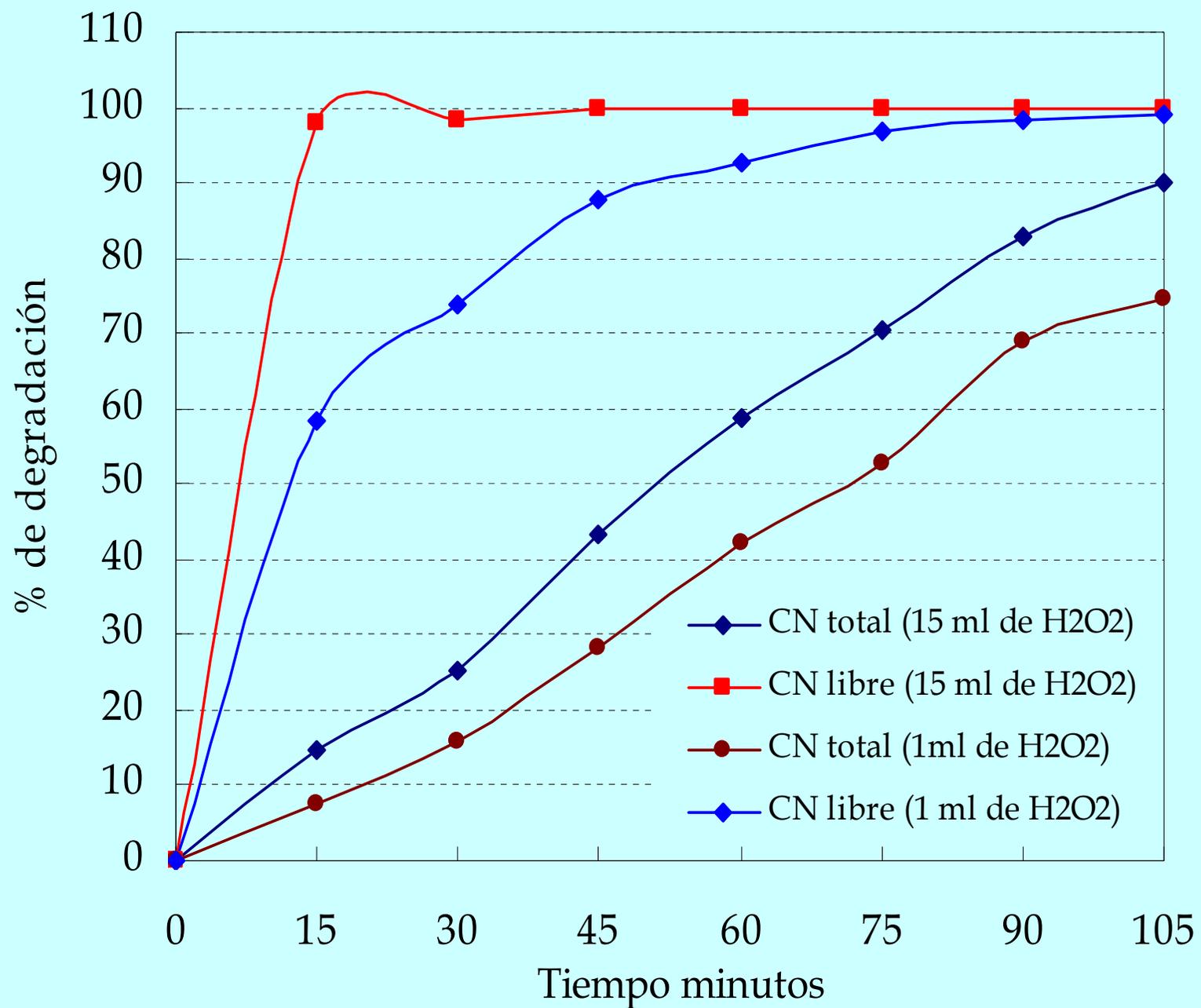
**Resultados de las pruebas en tiempo total de 28 horas,
sin uso de oxidantes, altura de emisión 21 cm**



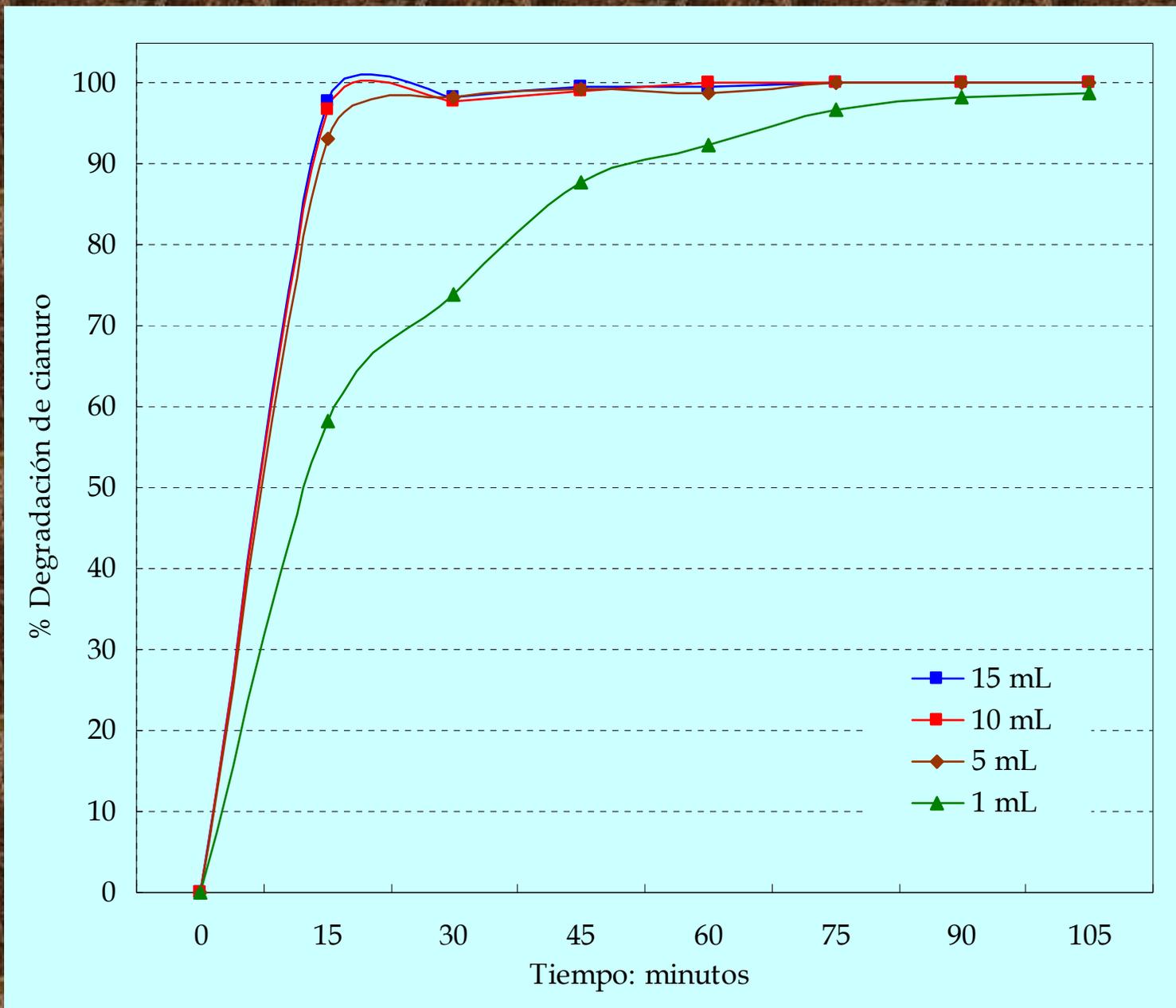
Degradación
de Cianuro
en altura de
emisión 21
cm

Degradación de Cianuro en soluciones, con uso de oxidante: 25 y 50 mL. y 21 cm de altura de la fuente de emisión

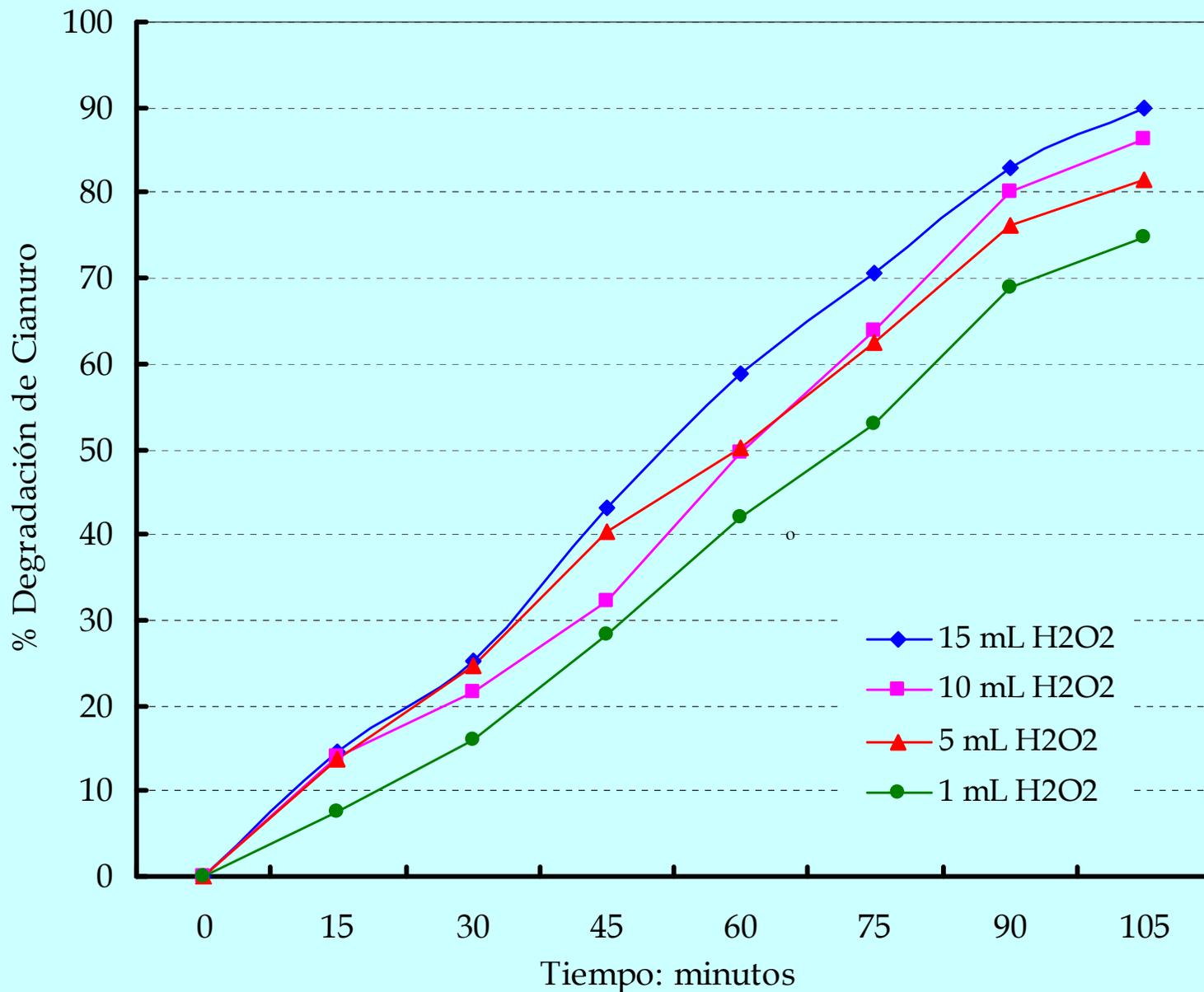




%
degradación
de cianuro
con uso de
oxidante, con
15 y 1 ml de
H₂O₂ por
500 ml de
muestra,
altura de
emisión 21
cm



Graficas comparativas de degradación de cianuro libre con adiciones de peróxido de hidrógeno: 1, 5, 10 y 15 mL. Altura 21 cm



Graficas comparativas de degradación de cianuro total con adiciones de peróxido de hidrógeno: 1, 5, 10 y 15 mL. Altura de fuente de emisión : 21 cm

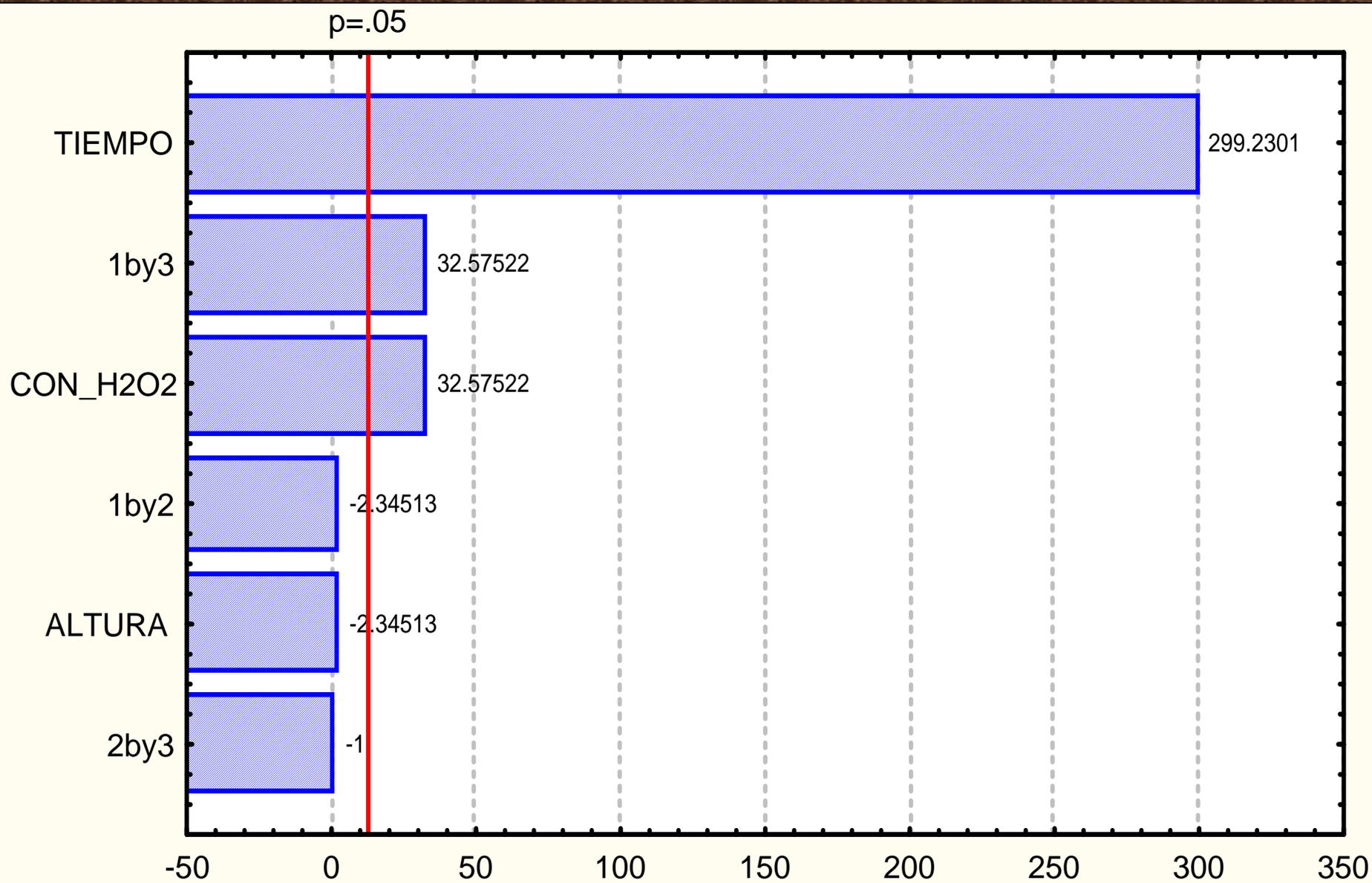


Diagrama de Pareto para la degradación de cianuro total
(Statística 5.0)

DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DEGRADACION DE CIANURO LIBRE

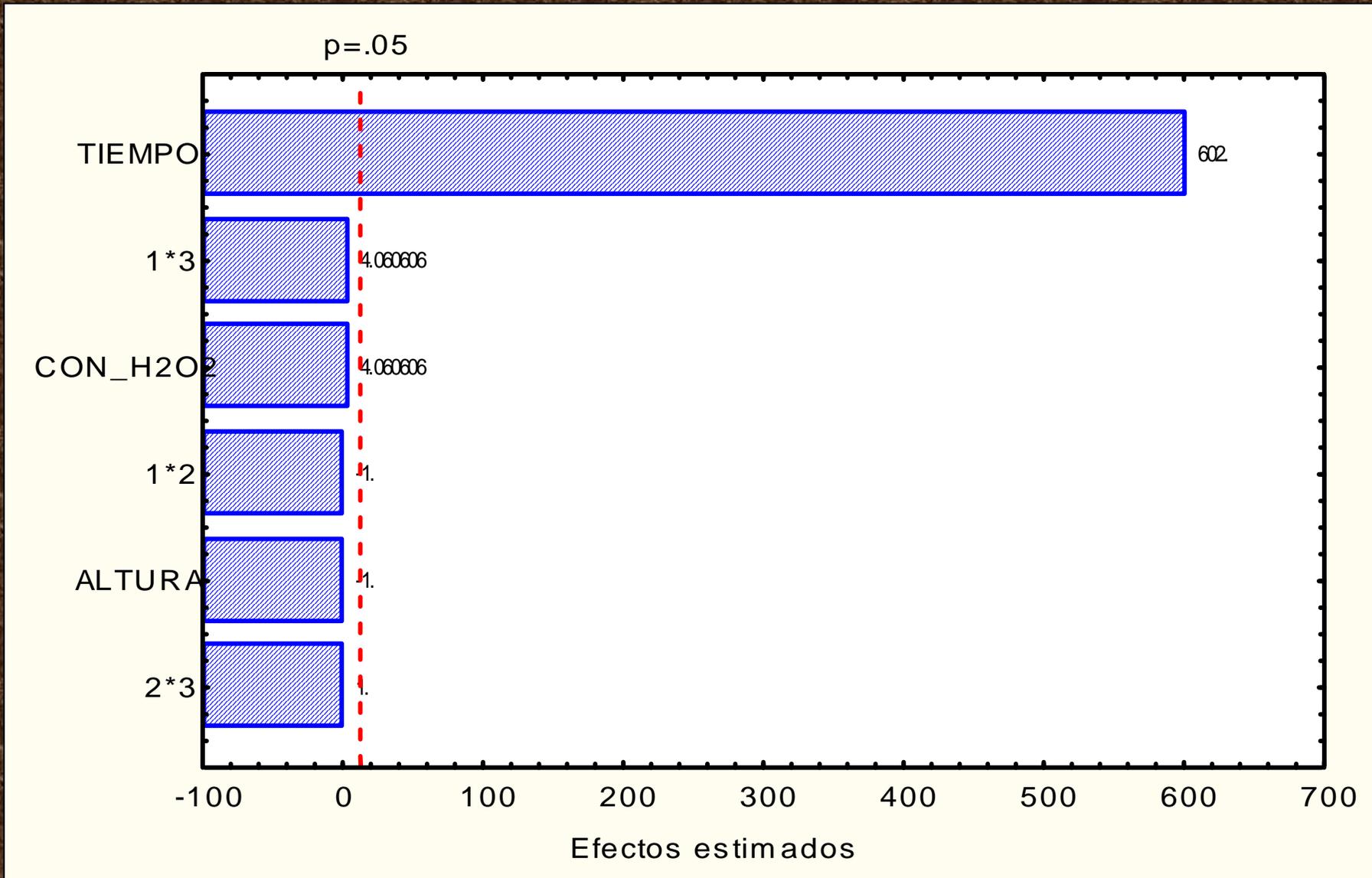
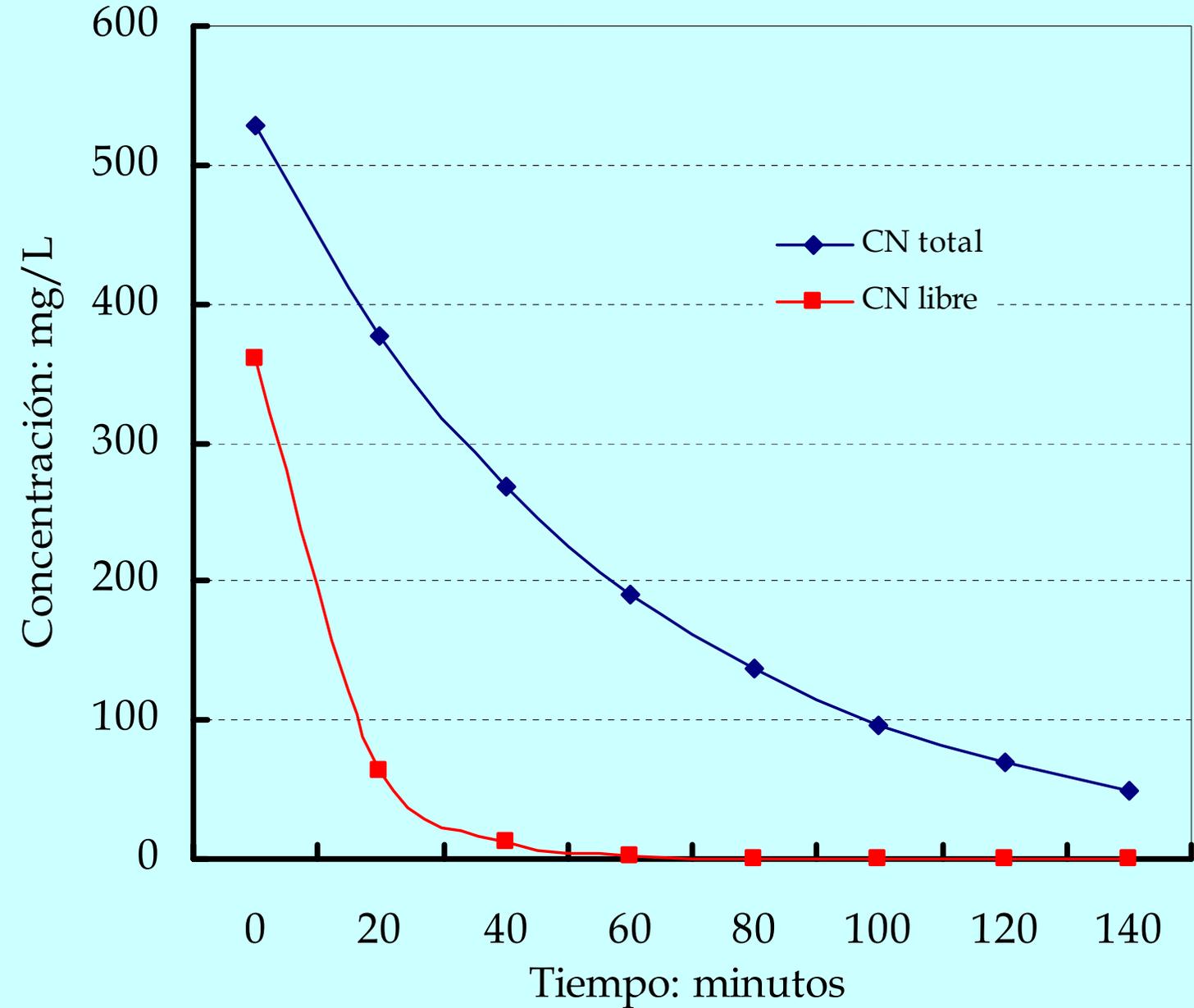


Diagrama de Pareto para la degradación de cianuro libre (Statistica 5.0)



Velocidad
reacción de
degradación
de cianuro
libre

CONCLUSIONES

- PRIMERA: Los iones de cianuro al estado libre y acompañado son descompuestos por acción de la radiación ultravioleta. Las reacciones son del tipo de fotooxidación con intercambio de electrones
- SEGUNDA: La fuente de emisión de los rayos ultravioleta, que determina la intensidad de irradiación varía en 11,5 % la potencia de irradiación, entre 21 y 41 cm de altura, por lo que la degradación sin hacer uso de elementos oxidantes es 5,5 % para los iones cianuro total y 7.3 % de cianuro libre en 140 minutos de exposición. Si la exposición se prolonga por 28 horas la degradación es de 21,38 % para los cianuro total y 23,61 % para los iones cianuro libre a 21 cm de altura. Si la altura de emisión se eleva a 31 cm la degradación es de 2,04 % para los iones cianuro total y 3,58 para los iones cianuro libre. A la altura de 41 cm la degradación es de 1,50 y 3,33 %.

- **TERCERA:** Utilizando la fuente de emisión a 21 cm de altura y con el empleo de H_2O_2 , se tiene una degradación es de 94,77 % para los iones cianuro total en 140 minutos y 99,72 % de iones cianuro libre en 60 minutos. Cuando se disminuye la cantidad de H_2O_2 a 25 mL, la degradación es de 91,05 para los iones cianuro total y 99,71 % para los iones cianuro libre; considerando menor cantidad de H_2O_2 y tiempo de exposición se tiene que la degradación es de 74,77 % para los iones cianuro total y 91,53 % para los iones cianuro libre con 105 minutos de exposición. Por lo tanto, la influencia de la cantidad de H_2O_2 es menor en los iones de cianuro libre que en los iones de cianuro total.

- CUARTA: El diseño experimental determina que las variables tiempo, cantidad de H_2O_2 y la combinación de ellas es influyente en el proceso de degradación. Sin embargo, para la degradación de los iones cianuro libre la variable más importante es el tiempo. Los modelos obtenidos en el diseño experimental nos indican que es posible degradar todos los iones cianuro (acomplejados y libres) con la cantidad de 50 mL de H_2O_2 , con 160 minutos de exposición a los rayos ultravioleta, usando una altura de emisión de 21 cm.

The image features a dark brown, textured background that resembles marbled paper or a similar material. The texture consists of irregular, swirling patterns of slightly lighter and darker brown tones. Centered on this background is the Spanish phrase "MUCHAS GRACIAS" in a bold, italicized, yellow font. The text has a subtle black outline, making it stand out against the complex background.

MUCHAS GRACIAS