

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

PROYECTO

MÁSTER EN QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE

**Degradación de Cianuros mediante Oxidación
Química en Efluentes Industriales**

Patricia Gómez Leiva

Junio 2012

Nº COPIA...



TUTOR: Dña. Beatriz Padilla Vivas, Doctora en Ingeniería Química por la Universidad de Oviedo e Ingeniera de Investigación en ArcelorMittal.

COTUTOR: Don. Ricardo Llavona Guerra, Profesor y Coordinador del Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible y Director del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

CERTIFICAN:

Que Dña. Patricia Gómez Leiva ha realizado el TRABAJO FIN DE MÁSTER al que corresponde la presente Memoria titulado “*Degradación de Cianuros mediante Oxidación Química en Efluentes Industriales*” en el contexto de los estudios de Máster en Química y Desarrollo Sostenible de la Universidad de Oviedo.

Oviedo, 14 de junio de 2012

Doña Beatriz Padilla Vivas
*Ingeniera de Investigación en
ArcelorMittal*

Don Ricardo Llavona Guerra
*Coordinador del Máster Universitario en
Química y Desarrollo Sostenible*

Doña Patricia Gómez Leiva
Ingeniera Química

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	
1.1. Compuestos Cianurados	1
1.2. Terminología	2
1.3. Compuestos Derivados del Cianuro	6
2. ESTADO DEL ARTE DE TÉCNICAS DISPONIBLES	
2.1. Tratamiento con H₂O₂	8
2.2. Tratamiento con “Ácido de Caro”	10
2.3. Tratamiento con UV-H₂O₂	11
2.4. Tratamiento con O₃	12
2.5. Tratamiento por Cloración Alcalina	13
2.6. Proceso INCO	14
2.7. Resumen de los métodos de oxidación de cianuros	16
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
3.1. Introducción	18
3.2. Mejores Técnicas Disponibles	18
3.2.a Proceso de Oxidación por Cloración Alcalina.....	19
3.2.b Proceso de Oxidación con H ₂ O ₂	24
3.3. Procedimiento Experimental de Oxidación de Cianuros	26
3.3.a Oxidación con Hipoclorito sódico (cloración alcalina).....	26
3.3.b Oxidación con H ₂ O ₂	37
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. Resultados de Oxidación con Hipoclorito Sódico (cloración alcalina) ..	41
4.2. Resultados de Oxidación con H₂O₂	55
5. CONCLUSIONES	64
6. BIBLIOGRAFÍA	66

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de una forma u otra me han ayudado en la elaboración de este proyecto.

En primer lugar, al Centro de Desarrollo Tecnológico de ArcelorMittal, por haberme brindado la oportunidad de realizar este proyecto, en el cual he dado mis primeros pasos en el mundo de la investigación.

A todos los integrantes del Water Team (I+D), en especial a Beatriz Padilla, Responsable del presente Proyecto, por guiarme, ayudarme y apoyarme de forma incondicional durante la realización del citado proyecto.

Al Laboratorio Central de Análisis Medioambiental de ArcelorMittal, en especial a Pilar Tajés y María de los Ángeles Batalla, por ser uno de los pilares fundamentales sin los cuales no hubiera sido posible desarrollar de forma experimental este proyecto.

A Álvaro Fernández Canteli, asistente técnico de ArcelorMittal (Asturias), por facilitarme la toma y recogida de muestras en planta e información relativa de los diversos procesos llevados a cabo a nivel industrial.

También quiero dar las gracias al Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, en especial a los profesores que han participado en el Máster de Química y Desarrollo sostenible, por su comprensión, paciencia y ánimo recibido en estos meses.

Por último gracias a mis familiares y amigos por su apoyo.

RESUMEN

El objetivo de este proyecto es probar a escala de laboratorio, dos soluciones técnicas que se han propuesto en el Departamento de I+D que podrían servir como alternativa a los tratamientos ya existentes para un efluente industrial generado en una de las instalaciones de la empresa ArcelorMittal (Asturias), consiguiéndose una mejora medioambiental.

Con los resultados obtenidos en laboratorio, el objetivo es obtener una primera aproximación sobre el posible éxito de la aplicación industrial de ambas técnicas y poder concluir si son técnicamente factibles y económicamente viables, para poder plantearse como alternativa real de tratamiento.

Las soluciones técnicas que serán desarrolladas han sido planteadas en base a las mejores técnicas disponibles en el BREF. El primero de los métodos elegidos (oxidación con peróxido de hidrógeno) es una BAT para la industria siderúrgica (Iron and Steel Production, 2011) y el segundo método (oxidación por cloración alcalina) es un método de oxidación para degradar cianuros recogido en la BAT de tratamiento de aguas residuales (Common Waste Water and Waste Gas Treatment/ Management Systems in the Chemical Sector, 2011)

Este proyecto tiene una gran implicación sobre la seguridad, medio ambiente y sostenibilidad, dado que podemos tratar contaminantes que son perjudiciales para el medio ambiente y los seres humanos. Por tanto, el proyecto entra dentro de un marco general de mejora continua desde el punto de vista medioambiental para una producción sostenible.

ABSTRACT

The aim of this project is to test at lab scale, two technical solutions that have been proposed in R&D Department that could be used as an alternative to the existing treatments for an industrial effluent in one of the facilities of ArcelorMittal (Asturias), achieving an environmental improvement.

With the results obtained in the laboratory, the objective is to obtain a first approximation about the possible success of the industrial application of both techniques and to be able to conclude if it is technically feasible and economically viable, to arise as a real alternative of treatment.

The technical solutions that will be developed have been proposed on the basis of the best available techniques in the BREF. The first of the methods chosen (oxidation by hydrogen peroxide) is a BAT for the Steel Industry (Iron and Steel Production, 2011) and the second method (oxidation by alkaline chlorination) is an oxidation to degrade cyanides collected in a BAT of wastewater treatment (Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector, 2011)

This project has a huge implication on safety, environment and sustainability, as we will treat dangerous pollutants that are harmful for the environment and for the human beings. Therefore, the project falls within a general framework for continuous improvement from an environmental point of view for a sustainable production.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Compuestos Cianurados

“Cianuro” es el término general con el que se designa a toda una familia de compuestos químicos inorgánicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace triple ($C\equiv N^{\ominus}$). En el caso de compuestos orgánicos que contienen este grupo se les denomina nitrilos (International Cyanide Management Code).

Dada la elevada capacidad complejante que posee el ión cianuro (figura 1) es capaz, por ejemplo, de formar compuestos estables con casi cualquier metal pesado en bajas concentraciones, a la vez que sus compuestos pueden fijar sustancias químicas que se encuentran tanto presentes en la naturaleza como producidas por el hombre. En este sentido, existen más de 2.000 fuentes naturales de cianuro (distintas especies de artrópodos, insectos, bacterias, algas, hongos y plantas superiores lo contienen), así como numerosos productos orgánicos comunes producidos por el hombre, como plásticos, telas sintéticas, fertilizantes, herbicidas, tintes y productos farmacéuticos. Todo ello hace que se esté en contacto permanente con una gran cantidad de compuestos cianurados, incluso a través de los alimentos, y que son eliminados de nuestro organismo por el hígado, no llegando de este modo a alcanzar concentraciones dañinas para la salud.

De todos modos, existe una justificable preocupación pública por el uso del cianuro en ambientes industriales. Los cianuros son sustancias tóxicas que pueden ser letales si se las ingiere o inhala en cantidades suficientes. Pero esto sucede de igual modo con otras muchas sustancias químicas que se utilizan en los procesos industriales modernos. Por ello, el conocimiento de los procedimientos adecuados de manipulación y una actitud responsable son fundamentales para su uso seguro y beneficioso.

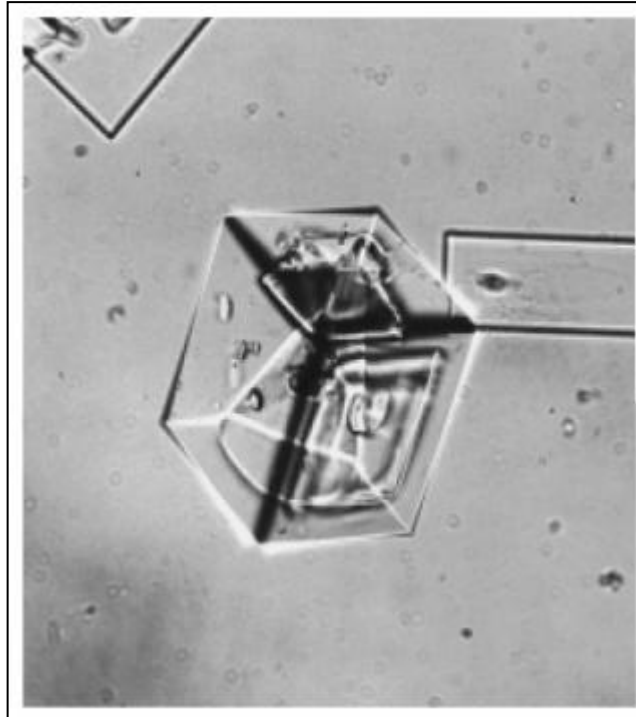


Figura 1. Vista microscópica de los cristales de cianuro en formación

1.2 Terminología

En general, las distintas especies que incorporan en su composición el ion cianuro pueden ser agrupadas en alguna de las siguientes categorías:

a) Ion Cianuro

Este término se refiere únicamente al anión libre CN^- en solución.

b) HCN Molécula

El HCN molecular es una molécula neutra a la que se denomina ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno. Es un líquido o gas incoloro con un punto de ebullición de $25.7\text{ }^\circ\text{C}$. Se trata de un ácido débil, altamente soluble en agua, con una constante de disociación de 4.365×10^{-10} y una $\text{pK}_a = 9.31$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$ [1] para una reacción de equilibrio de:



El pKa del HCN disminuye con un aumento de la temperatura, llegando a un valor de 8.88 a 40°C.

Únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas y sólo el CN^- tiene capacidad de formar complejos con distintos iones metálicos, siendo ésta la propiedad química por la cual, como se ha señalado anteriormente, este ion es utilizado en aplicaciones industriales.

En la Figura siguiente se muestran las concentraciones de HCN y del ion CN^- en función del pH.

Se observa cómo a pH 7.0 y 20 °C, más del 99 % de cianuro libre se halla presente en la solución en forma de HCN.

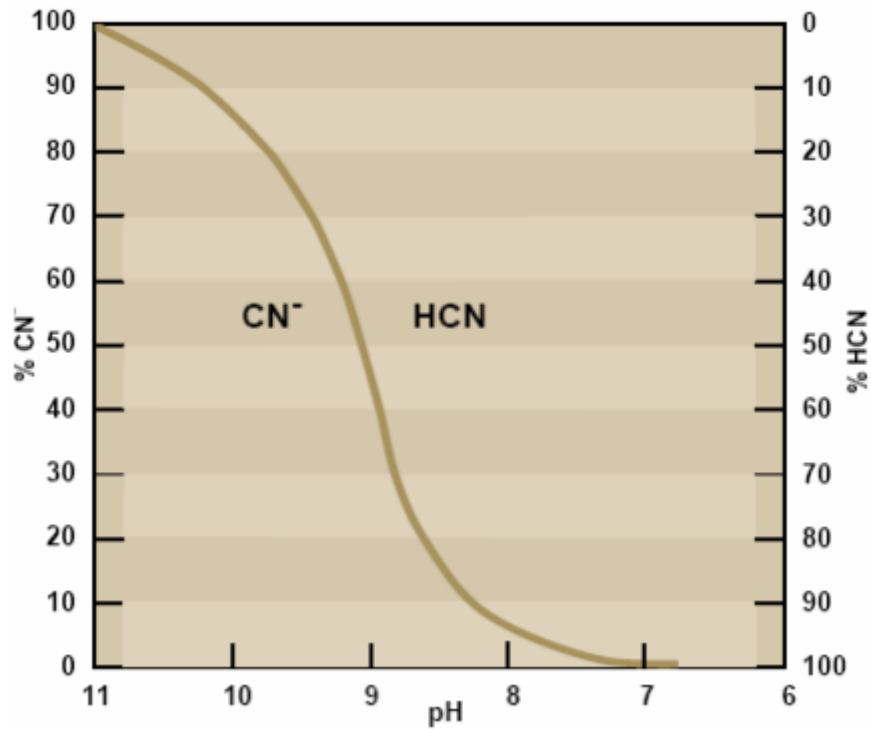


Figura 2. Concentraciones en equilibrio a 20 °C de CN^- y de HCN en función del pH [2]

c) Compuestos Simples de Cianuro

Se trata de compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un ion cianuro. Proviene de sales obtenidas en reacciones ácido – base (por ejemplo, el cianuro de sodio). Los cianuros libres y simples pueden convertirse en cianatos (compuestos que contienen el grupo CNO^-) cuando se les somete a procesos de oxidación (como ocurre con el tratamiento de efluentes).

Además, pueden formar tiocianato por efecto de la reacción entre compuestos reducidos de azufre y cianuro.

d) Compuestos Complejos de Cianuro

Son compuestos que se disocian en el agua liberando un catión y un anión que contiene ion cianuro. El anión, denominado complejo, puede seguir disociándose produciendo en última instancia un catión y varios iones cianuro (por ejemplo, el $Cu(CN)_3^{2-}$ o triciano cuprito).

La formación de complejos se limita casi totalmente a los metales de transición del bloque “d” de la tabla periódica y sus vecinos, como son Zn, Cd y Hg [3]. Se sabe que 28 elementos en diferentes estados de oxidación, pueden formar 72 complejos con el cianuro, la mayoría aniónicos [4]. Los complejos mixtos, como $[M(CN)_5X]^{n-}$, donde M es un metal y X puede ser H_2O , NH_3 , CO, NO, H o un halógeno son bastante conocidos.

La formación de complejos metálicos en una solución de cianuro es un proceso secuencial en la medida en que el metal forma inicialmente un producto de baja solubilidad, que a su vez reacciona con el ion cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El grado de formación de complejos solubles está determinado por la concentración del ion cianuro libre.

e) Organocianuros

Corresponden a compuestos orgánicos que contienen el grupo $-C=N$; se los denomina también nitrilos o cianuros. En determinadas condiciones, pueden liberar iones cianuro, de ahí que presenten un comportamiento análogo al de los cianuros simples. Un ejemplo lo constituyen las cianhidrinas ($R_2C(OH)CN$) y los glucósidos cianogénicos ($R_1R_2C(OR_3)CN$). Otros organocianuros, como el acrilonitrilo (CH_2CHCN) y el acetonitrilo (CH_3CN), se degradan para producir sus respectivos ácidos y amoníaco, mostrando en consecuencia un comportamiento diferente respecto de las formas inorgánicas del cianuro.

f) Cianuro Libre

Esta denominación comprende tanto al HCN molecular como al ion cianuro. Esta terminología se emplea tanto para la descripción analítica del cianuro como para evaluar su toxicidad. Un hecho relevante a significar es que se calcula una vida media del HCN en el aire que varía entre 1 y 3 años [5].

g) Cianuro Total (CNT)

Se denomina así a todos los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El cianuro total real de una solución puede o no concordar con el cianuro total determinado por una técnica analítica particular. En la práctica, la cuantificación del cianuro total depende del método analítico empleado.

h) Cianuro Disociable con Acido Débil o cianuro WAD (Weak Acid Dissociable)

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

cobre, níquel, plata y zinc, entre otros, y producen concentraciones ambientales significativas de cianuro libre.

i) Cianuro Disociable en Acido Fuerte o cianuro SAD (Strong Acid Dissociable)

Es otro término analítico utilizado para designar a compuestos cianurados que resisten el ataque de un ácido débil, pero que se disocian en presencia de un ácido fuerte a bajo pH (en torno a 2). Se degradan mucho más lentamente que los cianuros WAD en condiciones químicas y físicas normales. Son complejos fuertes y estables en solución los de oro, hierro y cobalto.

Los diferentes complejos cianurados se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Complejos Cianurados

Clasificación	Compuestos
1. – Cianuro libre	CN^- , HCN
2. – Cianuro simple	
2.1. – Fácilmente soluble	NaCN, KCN, $Ca(CN)_2$, $Hg(CN)_2$
2.2. – Relativamente insoluble	$Zn(CN)_2$, $Cd(CN)_2$, $Cu(CN)_2$, $Ni(CN)_2$, AgCN
3. – Cianuros complejos débiles	$Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)_3^{-1}$, $Cd(CN)_4^{2-}$
4. – Cianuros complejos moderadamente fuertes	$Cu(CN)_2^{-1}$, $Cu(CN)_3^{-2}$, $Ni(CN)_4^{-2}$, $Ag(CN)_2^{-1}$
5. – Cianuros complejos fuertes	$Fe(CN)_6^{-4}$, $Co(CN)_6^{-4}$, $Au(CN)_2$, $Fe(CN)_6^{-3}$

1.3 Compuestos derivados del Cianuro

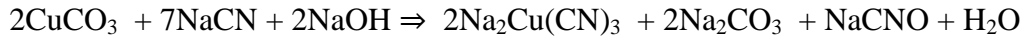
Los principales compuestos afines al cianuro generados como subproductos asociados a él son: cianato (CNO^-), tiocianato (SCN^-), iones nitrato (NO_3^{2-}) y nitrito (NO_2^-), y el amoniaco (NH_3).

1.3.1 Cianato (CNO^-)

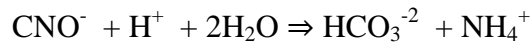
El cianato (CNO^-) es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el ion cianuro libre y el ion metálico, por ejemplo el ion cúprico, o

durante el tratamiento de efluentes que contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o el ion hipoclorito.

En la circunstancia específica de la formación del cianato a partir de un mineral que contiene carbonato cúprico, puede ser descrita por medio de la siguiente reacción:



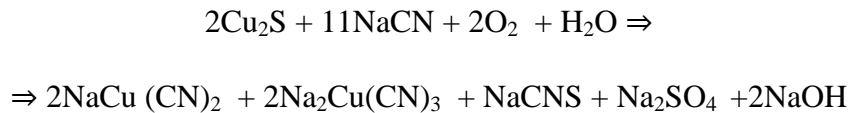
El cianato puede hidrolizarse para producir ion amonio:



1.3.2 Tiocianato (SCN⁻)

El tiocianato se forma por la reacción del cianuro, del oxígeno y de sustancias que contienen azufre. Estas últimas pueden hallarse en forma de minerales o polisulfuros.

En el caso particular de la formación del tiocianato durante la cianuración de los minerales que contienen calcocita (Cu₂S) puede describirse por la siguiente reacción:



Los tiocianatos son más estables que los cianatos en solución acuosa, siendo además resistentes a la fotodescomposición. Pueden degradarse lentamente debido a la acción de diversos organismos, como el *Thiobacillus thiooxydans*, que los oxida formando amoníaco y sulfato. Esto es debido a que ciertos organismos tienen la capacidad de utilizar el tiocianato como una fuente de nitrógeno después de agotarse todo el amoníaco disponible, aunque los mecanismos de descomposición química son lentos.

Aunque el tiocianato no viene siendo generalmente analizado, se han encontrado toxicidades para peces en concentraciones entre 90 y 200 ppm [2].

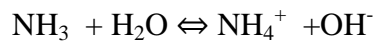
1.3.3 Amonio (NH₄⁺)

El cianuro se hidrolizará lentamente en el agua para formar ion formiato y amonio:



Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro (y por lo tanto formación de amonio) durante la cianuración en los niveles de pH habitualmente utilizados, esto es, de 10,5. Sin embargo, la presencia de amoniaco es más probable en los desechos que contienen cianuro debido a la hidrólisis del cianato, aunque esta reacción no se vea favorecido a un pH alto.

En solución acuosa, el amoniaco libre (NH₃) existe en equilibrio con el ion amonio (NH₄⁺):



2. ESTADO DEL ARTE DE TÉCNICAS DISPONIBLES

Los procesos de oxidación química más conocidos para el tratamiento del cianuro incluyen el proceso con SO₂/Aire (desarrollado por la compañía minera canadiense INCO) y el proceso de tratamiento con H₂O₂ (peróxido de hidrógeno) iniciado por Degussa. Una alternativa de oxidación química más antigua, el Proceso de Cloración Alcalina, se utiliza rara vez en la industria minera actualmente. En la tabla 1 se hace un resumen de dichos métodos indicando ventajas e inconvenientes más relevantes.

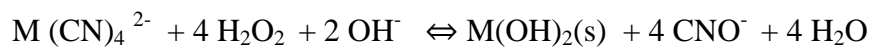
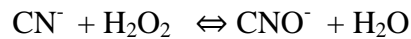
2.1 Tratamiento con H₂O₂

El tratamiento con H₂O₂ aparece reflejado en (BAT, Iron and Steel Production, 2011) [6]. El peróxido de hidrógeno es un potente oxidante no contaminante, cuyo uso se ha extendido a lo largo de los años, siendo utilizado en numerosas instalaciones metalúrgicas de todo el mundo (sobre todo para tratamientos de efluentes cianurados residuales).

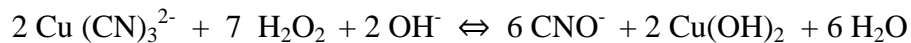
El reactivo se comercializa normalmente en contenedores de plástico de 1m³ con concentraciones superiores al 70 % en H₂O₂.

Las reacciones de oxidación tienen lugar al pH natural del efluente (que generalmente es de 10), y no requiere control de dicho parámetro, puesto que el H₂O₂ sólo presenta un suave carácter ácido.

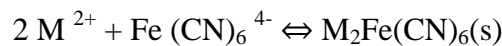
Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



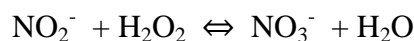
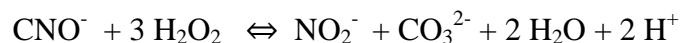
Complejos cianurados de metales como el Cu y Zn son oxidados, permitiendo la precipitación espontánea de los hidróxidos correspondientes en el rango de pH 9:



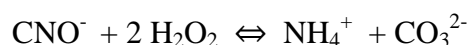
En el caso de los ferrocianuros no son oxidados, pero precipitan como sales de metal insoluble (Fe, Cu, Zn) junto con los precipitados de hidróxido:



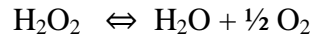
Una presencia de peróxido en exceso durante el proceso puede favorecer la formación de iones carbonato y nitrito. Este último, a su vez, puede derivar en nitrato:



El cianato formado durante el proceso se hidroliza espontáneamente formando ion amonio e ion carbonato (la reacción sólo ocurre de forma apreciable a temperatura ambiente y a valores de pH por debajo de 7) .Se estima que, entre un 10 y un 15 % de los iones cianato generados, reaccionan de este modo:



Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone espontáneamente generando oxígeno:



El tiocianato no es oxidado, lo que puede constituir una ventaja en plantas donde no es necesario este control, porque así se evita el consumo excesivo de reactivo. Para las instalaciones donde se hace necesario la destrucción del tiocianato serán necesarios procesos oxidativos más drásticos.

Todo el proceso se realiza en tanques abiertos. Aunque la reacción es homogénea (la cinética no se ve afectada por la agitación), la agitación es necesaria para realizar una buena mezcla del oxidante con el efluente, y evitar además la acumulación de precipitados en los tanques de reacción. Se requieren 1,31 gramos de H_2O_2 por gramo de CN oxidado, aunque actualmente, el consumo es de 2-8 gramos de H_2O_2 por gramo de CN oxidado [7].

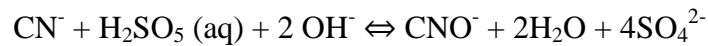
La reacción cinética de oxidación [8] está marcadamente afectada por la presencia de pequeñas concentraciones de iones de Cu (10-20 mg/l) que actúan como catalizadores. Por tanto, está indicado especialmente para el tratamiento de efluentes que contienen iones Cu en solución por encima de 20 mg/l. En ausencia de dichos iones, la reacción de oxidación tiende a hacerse lenta, necesiándose un elevado exceso de H_2O_2 para acelerar el proceso o bien añadirlos en forma de CuSO_4 . La lentitud de dicha reacción es incluso mayor que la que tendría lugar usando UV-fotoactivación, Ácido Caro o Hipoclorito.

2.2 Tratamiento con “Ácido de Caro” (Caro’s acid)

El proceso de oxidación mediante el uso del ácido de Caro se desarrolló a escala industrial a finales de los noventa, apareciendo como una alternativa frente a otros métodos oxidantes gracias a las ventajas que presenta [9]. Actualmente se usa en algunas plantas de USA sustituyendo a métodos anteriores.

El ácido de Caro es una solución de H_2SO_5 (peroxo-mono-sulfuric-acid.) producido mezclando altas concentraciones de H_2SO_4 (mínimo del 95 %) con H_2O_2 (concentración del 50-60%).

A pesar de ser un ácido, requiere la presencia de una base como el NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que tiene que ser añadida al efluente al mismo tiempo, para así poder mantener el pH de operación deseado (9-9,5). El proceso de oxidación es el siguiente:

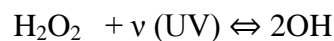


Comparado con otros oxidantes (incluido el H_2O_2), el ácido de Caro tiene una elevada velocidad de oxidación, no requiere adicción de catalizadores y es muy eficaz, tanto en soluciones claras como en fangos. Como en el caso del H_2O_2 , el cianato formado se hidroliza espontáneamente generando carbonato y amonio.

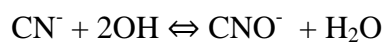
2.3 Tratamiento con UV- H_2O_2

En los últimos años, se ha prestado una especial atención en la literatura técnica [10] al uso del H_2O_2 fotoactivado para el tratamiento de efluentes industriales, sobretodo para la destrucción directa de disolventes orgánicos y cianuros.

La irradiación de soluciones de H_2O_2 con luz ultravioleta en frecuencias del rango de 254 nm causa la rotura de la molécula formando radicales libres OH:



Estos radicales tienen una vida corta, son muy reactivos y poseen un elevado potencial de oxidación ($E_0 = 2,8\text{V}$). Disponen, además, de una elevada movilidad en medio acuoso (similar a la de los iones H^+ y OH^-), reaccionando con los cianuros de acuerdo a la ecuación:



Son capaces de oxidar todos los compuestos de cianuro, incluidos los más estables de Fe.

Aunque el proceso está aún en desarrollo (no está en funcionamiento en ninguna instalación) sus grandes ventajas le adjudican un elevado potencial. Es un proceso muy lento, pero de una gran efectividad, limpio y que sólo necesita añadir H_2O_2 .

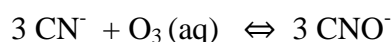
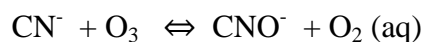
Uno de sus mayores inconvenientes radica en el hecho de que al necesitar el uso de fotoactivadores, se reduce su empleo a soluciones claras, puesto que la presencia de partículas en suspensión provocaría la absorción de la radiación y, por tanto, la reducción de la intensidad.

2.4 Tratamiento con O_3

El ozono constituye una nueva alternativa para el tratamiento de los compuestos de cianuro. Sus mayores ventajas radican en que es un proceso muy rápido que consigue la completa descomposición de cianuros, cianatos y tiocianatos. Se une a lo anterior el hecho de requerir un bajo mantenimiento y la ausencia de transporte, almacenamiento o manejo de reactivos químicos, así como de producción de residuos químicos tóxicos. El O_3 es un agente oxidante fuerte generado por aire seco o por oxígeno.

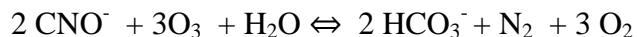
El coste, en un tiempo muy elevado, ha ido decreciendo de una manera constante gracias al aumento de su uso. De todos modos, la ausencia de información sobre la cinética y los mecanismos de la reacción de oxidación ha limitado su aplicación.

Una revisión de la literatura sobre ozonación de soluciones acuosas de cianuro muestra que, la oxidación de 1 mol de cianuro es rápida y consume 1 mol de O_3 y produce 1 mol de cianato [11]



La primera reacción, denominada “ozonación simple”, libera oxígeno molecular que puede continuar el proceso de oxidación del cianuro. La segunda, denominada “ozonación catalítica”, es de alta eficiencia oxidante.

Una vez el cianuro ha sido oxidado, el cianato es oxidado lentamente por el ozono aún disponible según la reacción:



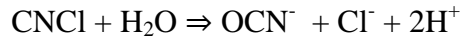
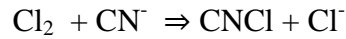
El consumo teórico de O_3 para la completa oxidación del cianuro es de 1,85 gramos de O_3 por gramo de CN. Los valores actuales están en el rango de 3-6 gramos de O_3 por gramo de CN oxidado [12]. Es necesario mantener un riguroso control del pH durante todo el proceso, ya que los iones hidronio pueden descomponer al ozono, siendo la oxidación menos efectiva a valores de pH mayores de 11.

La tendencia actual de la investigación es hacia una integración de la oxidación con ozono y la fotólisis asistida. Así, se incrementa la eficacia de la oxidación y se minimiza el consumo de reactivo (que es caro).

2.5 Tratamiento por cloración

Este tratamiento, se recoge en la BAT (Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector, 2011) [13]. La oxidación por cloración fue un método muy eficaz para eliminar cantidades de cianuro hasta niveles muy pequeños, pero resulta caro debido al elevado consumo de reactivos pues, aunque el uso teórico de consumo de cloro para oxidar el cianuro a cianato es de 2.73 gramos de Cl_2 por gramo de CN oxidado, en la práctica es de 3 a 8 gramos de Cl_2 por gramo de CN oxidado.

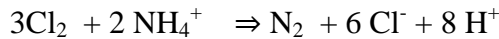
El proceso tiene lugar en dos fases. En la primera, el cianuro se convierte en cloruro de cianógeno (CNCl) y, en la fase posterior, el cloruro de cianógeno se hidroliza formando cianato:



Con un exceso pequeño de cloro, el cianato es posteriormente hidrolizado a amonio en esta reacción:



Con un exceso suficiente de cloro se llega al punto en el que todo el amonio es oxidado a nitrógeno gas:



Además de cianuro, cianato y amonio, el cloro puede oxidar al tiocianato, pero provoca un consumo muy elevado de cloro:

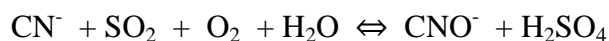


Se aplica tanto para cianuro libre como para WAD, pero sólo se consiguen eliminar pequeñas cantidades de cianuro de hierro, dependiendo de la cantidad de otros metales presentes.

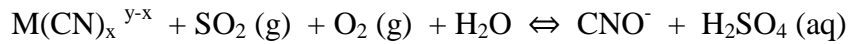
2.6 Proceso INCO

El dióxido de azufre ha sido muy utilizado durante el siglo pasado en sistemas con diversas variantes para la oxidación de las especies cianuradas. Cabe hacer mención, por su importancia, la patente realizada de una de las variantes del método en 1980, siendo la más empleada desde entonces: el proceso “INCO”.

El proceso de oxidación se fundamenta en la inyección, en el tanque de detoxificación, de una mezcla de dióxido de azufre y aire, la cual rápidamente oxida el cianuro libre y el cianuro WAD presentes en la solución acuosa, utilizando como catalizador iones de cobre (II). La reacción para el cianuro libre será:



Y para el caso de los complejos metálicos cianurados:



El pH óptimo para el proceso es de 9, pero se lleva a cabo en condiciones razonables en el rango de 7,5 a 9,5. La tasa óptima de dióxido de azufre en el aire inyectado está en torno al 1-2 % (en volumen), aunque el proceso opera bien hasta valores del 10 %. El dióxido de azufre se suele inyectar en fase líquida o gaseosa (por ejemplo, provocando la combustión de azufre puro).

Otras fuentes de dióxido de azufre a menudo empleadas en el proceso son el metabisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$) y el sulfito de sodio (Na_2SO_3).

El proceso se aplica a efluentes que contienen por encima de 200 mg/l de cianuro total, quedando reducida esta concentración por debajo de 1 mg/l (en ocasiones, hasta 0,05 mg/l). Las concentraciones de cobre, zinc, níquel y hierro son reducidas a valores muy bajos (<2, <1, <1 y <0.5 mg/L respectivamente). La elevada eficiencia en la eliminación del hierro es atribuida al bajo potencial oxidante del sistema, que logra mantener el hierro en su forma reducida.

El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes cantidades de iones sulfato, incrementando considerablemente la concentración de sales disueltas. Por otra parte, el proceso es muy sensible a diversos parámetros como son el pH, la concentración de metales en solución, las concentraciones de hierro y cobre y la presencia de aniones como SCN^- y $S_2O_3^{2-}$, la viscosidad y la transferencia de oxígeno. En la figura 3 se observa la influencia de distintas cantidades de cobre en el proceso.

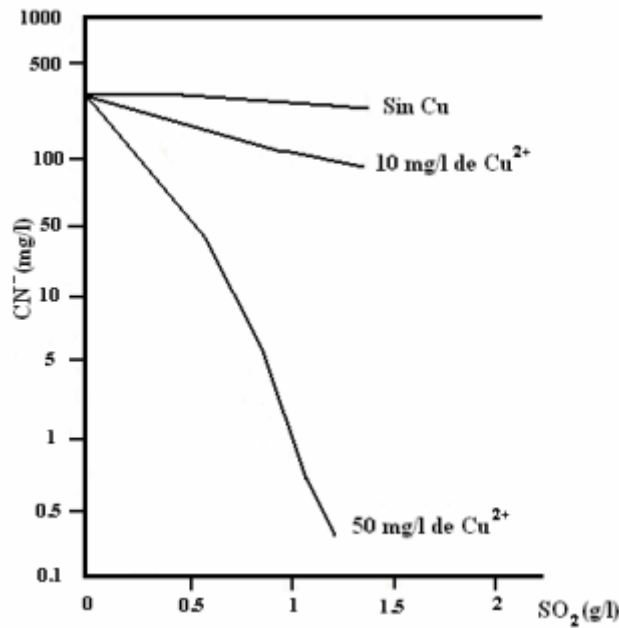


Figura 3. Efectos de la presencia de cobre en la eficacia del proceso INCO [14]

Aunque se alcanzan los límites deseados en el caso del cianuro, los efluentes resultantes continúan teniendo elevadas concentraciones de subproductos que los hacen tóxicos para los organismos vivos. Así, es generador de gran cantidad de subproductos: cianato, tiocianato, sulfato, amonio, nitrato, algo de cianuro libre y una elevada concentración de cobre. Además, el proceso INCO forma grandes volúmenes de lodos ricos en sulfato de calcio que encarecen el proceso.

2.7 Resumen de los métodos de oxidación de cianuros

A continuación se exponen en la tabla 2, aquellas técnicas que permiten degradar los cianuros, recopilando las ventajas y desventajas que entrañan cada una de ellas.

Las que se van a desarrollar en este proyecto, oxidación química por cloración alcalina y oxidación química por peróxido de hidrógeno, resultan ser aquellas que además de encontrarse en las BATs, son aquellas desventajas menos acusadas.

Tabla 2. Comparación de métodos de oxidación cianuro

<i>TECNOLOGÍA</i>	<i>OBJETIVO</i>	<i>VENTAJA</i>	<i>DESVENTAJA</i>
Oxidación química por Cloración alcalina	Oxidación del CN ⁻ en dos etapas: CN ⁻ → CNO ⁻ CNO ⁻ → CO ₂ +N ₂	Fácil manipulación y control de dosificación	La reacción es exotérmica a altas concentraciones de cianuro, pueden producir combinaciones gaseosas tóxicas.
Oxidación Química por Sulfato Ferroso	Formación de un complejo que es eliminado en forma de lodo	Bajo coste de operación, la solución de sulfato ferroso, proviene del baño agotado de decapado. Fácil manipulación y control de dosificación	Formación de gran cantidad de lodos. Efluente de color azul. El ferrocianuro se descompone en cianuro libre en presencia de luz solar.
Oxidación Química por Peróxidos	Oxidación de cianuros a cianatos	Precipitación de metales en forma de óxidos e hidróxidos	Los cianuros se oxidan parcialmente a cianatos
Oxidación Química con Ozono	Oxidación de cianuros a dióxido de carbono y nitrógeno	Adicionalmente el ozono oxida fenoles y cromóforos y los transforma en sustancias no tóxicas e incoloras	Por su inestabilidad hay que generar el ozono, in situ. Dificultad de manipulación y control de dosificación.
Oxidación Electrolítica	Oxidación de cianuros a cianatos	Método eficiente que reduce el cianuro por debajo de 1ppm. No requiere el uso de reactivos químicos.	Coste del tratamiento elevado. Es aplicable a volúmenes de agua menores de 100L

3. PROCESO EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

El objetivo de este proyecto es comparar la viabilidad técnica y económica, de dos tratamientos diferentes para degradar cianuros en un efluente industrial. El primer tratamiento es una oxidación con hipoclorito sódico y un pretratamiento con lechada de cal. El segundo tratamiento es una oxidación con peróxido de hidrógeno, y un pretratamiento con formaldehído, este tratamiento es considerado una BAT en el BREF (Iron and Steel, 2011) [6].

Los principales contaminantes que se encuentran en estas aguas son cianuros, nitrógeno amoniacal y fluoruros, para los cuales se busca una mejora del tratamiento actual. Además, estas aguas presentan altos valores de alcalinidad que vienen dados por la alta concentración de bicarbonatos disueltos en el agua, mientras que la dureza del agua la dan los valores de calcio y magnesio disueltos. Por otro lado se observa una alta conductividad que está relacionada con la concentración de sólidos disueltos en el agua, siendo los bicarbonatos, el calcio, el magnesio los cloruros y el potasio los sólidos en disolución con mayor concentración. Los altos valores de bicarbonatos, calcio y magnesio junto con la alta temperatura del agua del circuito darán lugar a precipitados de carbonatos de calcio y magnesio que se depositarán en las tuberías y equipos.

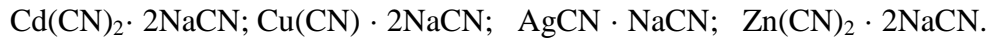
3.2 Mejores Técnicas Disponibles

La oxidación es una de las técnicas conocidas para el tratamiento de cianuros en aguas residuales. Los oxidantes más comunes para degradación de complejos de cianuro son, el cloro, el peróxido de hidrógeno y el hipoclorito. Investigaciones indican que en el proceso de oxidación, el cianuro se oxida a cianatos, el cual es 1000 veces menos contaminante para el medioambiente que el cianuro.

3.2.a El Proceso de Oxidación por Cloración Alcalina

La cloración alcalina es un proceso químico de oxidación y destrucción de cianuros, tanto del cianuro libre como el fácilmente liberable en condiciones alcalinas a un pH por debajo de 11.

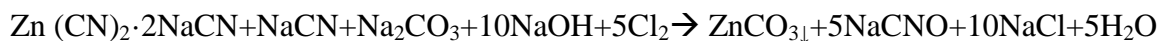
El cianuro fácilmente liberable, se refiere a aquellos complejos metálicos, como pueden ser:



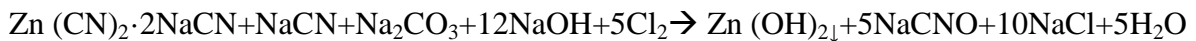
Las condiciones en las que los cianuros son transformados a cianatos, se basa en el cianuro total, que es la suma del cianuro libre y el cianuro combinado. La cloración de cianuros metálicos difiere de la cloración de cianuro libre, de la siguiente manera:

1. *Los metales se convierten en óxidos insolubles, hidróxidos y carbonatos.*
2. *Estos compuestos insolubles requieren un tratamiento adicional para ser sedimentados.*
3. *Se requiere cloro adicional para oxidar ciertos metales, específicamente cobre y níquel, a un estado de oxidación elevado.*
4. *Cuando el níquel está presente en estas aguas, puede interferir en la conversión de cianuros a cianatos.*
5. *Cuando el hierro está presente, lo hace en forma de ferrocianuros, el cual es resistente a la destrucción mediante cloración alcalina.*

La cloración de las aguas residuales de los cianatos alcalinos solubles y el precipitado metálico insoluble se muestra según la siguiente reacción, el cual forma carbonato de zinc insoluble:



o por la reacción de formación de hidróxidos de zinc insolubles:



Normalmente, el proceso no llega a este punto debido al consumo excesivo de cloro y se necesitarían largos tiempos de reacción. La oxidación de cianuros de a cianatos requiere aproximadamente 2,75 partes de cloro por una parte de cianuro, aunque en la práctica, el consumo es mucho mayor.

La técnica más frecuentemente utilizado para la destrucción de cianuros, es un tratamiento químico en dos fases. En la primera etapa se eleva el pH de la solución y se oxidan los cianuros a cianatos. La segunda etapa neutraliza y además oxida cianatos a carbonato y nitrógeno.

La neutralización también permite que los metales se precipiten y separen del efluente, así que el proceso se divide en los siguientes pasos:

- **Paso 1:** Descarbonatación: Adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para subir el pH hasta aproximadamente 10,5. En esta etapa se reducen los niveles de Ca, Mg (dureza) y alcalinidad.
- **Paso 2:** Oxidación: Adición de NaClO (pH=10,5) en esta etapa el cianuro es oxidado a cianato.
- **Paso 3:** Oxidación: Adición de NaClO (pH=7,5-8,5, adición de HCl), es esta etapa se degrada el cianato a nitrógeno y dióxido de carbono.

Para un control del tratamiento coherente y estable en este tipo de proceso, los tanques deben ser agitados con un tiempo de retención adecuado.

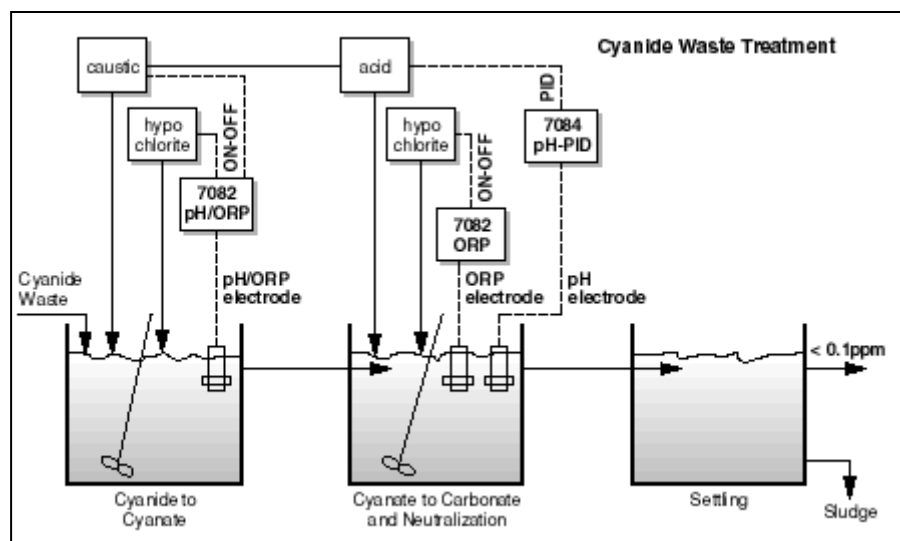
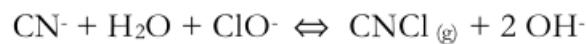


Figura 4. Diagrama de proceso de Cloración Alcalina [15]

DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DE OXIDACIÓN

Primera etapa de Oxidación

Es necesario subir el pH bien con sosa caustica o lechada de cal hasta aproximadamente 10,5. El agente oxidante es el hipoclorito sódico (NaClO). Todas las reacciones que tienen lugar en la primera etapa se muestra a continuación:



Durante la primera etapa de oxidación, el pH va aumentando con la adición de hipoclorito sódico, este es debido a que se comercializa con una pequeña cantidad de NaOH en disolución para estabilizar el pH. La solución de hipoclorito es estable a pH entre 11 y 13. Por tanto, es necesario controlar mediante la adición de ácido el pH de la reacción, manteniéndolo en un pH de 10,5.

El potencial de oxidación reducción (ORP), se controla con la adición de hipoclorito hasta alcanzar un potencial de +450 mV. La curva de ORP se muestra en la figura 5.

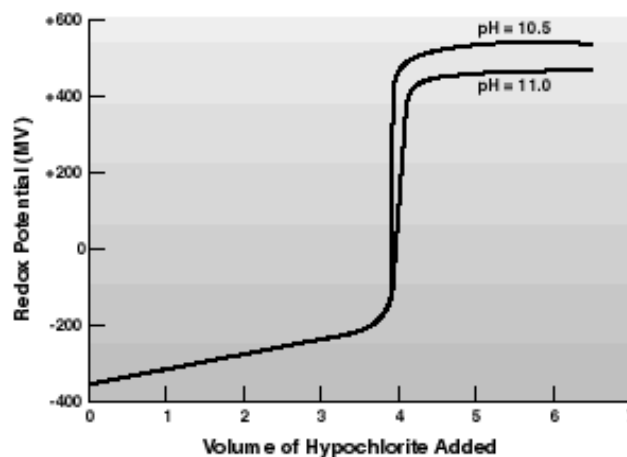


Figura 5. Curva 1ª etapa de oxidación de cianuros [15]

El ORP que se fija como valor de consigna, puede variar de una instalación a otra, dependiendo del pH, agente oxidante o presencia de varios metales en disolución. La consigna del ORP depende de la instalación, por tanto debe ser determinado experimentalmente, como aquel en el cual todo el cianuro ha sido oxidado.

El pH tiene un efecto directo en el ORP, como se muestra en la figura 5. Por tanto, el pH debe ser controlado para alcanzar un ORP adecuado, especialmente si se utiliza como agente oxidante hipoclorito sódico.

Segunda Etapa de oxidación

El agua residual debe ser neutralizada para llevar a cabo la siguiente etapa de oxidación, y además adecuarla a un pH para el vertido.

El ácido clorhídrico es utilizado para bajar el pH a 7,5-8,5, permitiendo que la segunda oxidación ocurra más rápidamente. Se debe controlar que el pH que no disminuya por debajo de 7, dado que se puede generar cianuro de hidrógeno (toxicidad elevada) si la primera oxidación no fue completa.

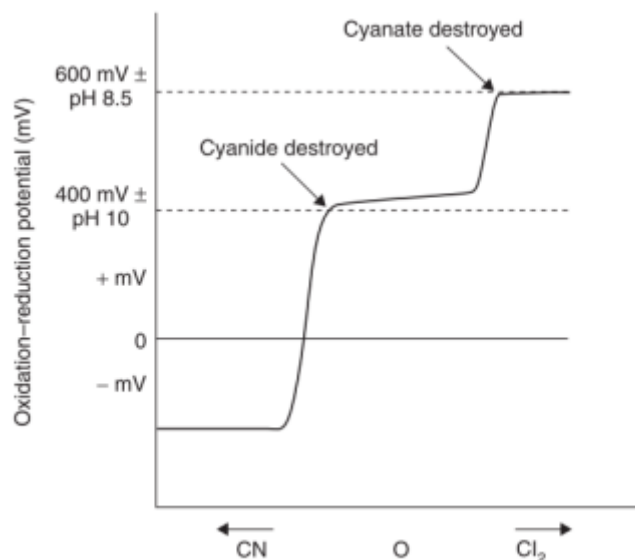
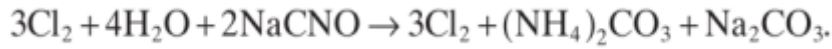
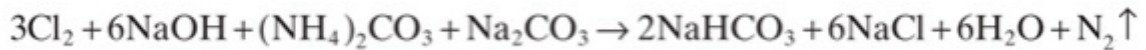


Figura 6. Curva de Potencial Redox de destrucción de Cianuro[16]

Los cianatos hidrolizan lentamente en presencia de cloro para formar carbonato de amonio y carbonato de sodio:



En esta reacción, el cloro actúa como un catalizador para completar la reacción. El cloro libre lo aporta el NaClO. Después de la hidrólisis, el cloro y la sosa cáustica oxidan rápidamente el carbonato de amonio a gas nitrógeno, y los carbonatos se convierten en bicarbonatos:



El control de ORP en el segundo tanque es muy similar al tanque donde se produce la primera oxidación, excepto que el potencial redox de consigna es de unos +600 mV (figura 6). El control de pH en la segunda etapa es más difícil que en el caso de la primera, porque trabajar en el entorno de la neutralidad, es mucho más sensible a cualquier cambio, por tanto es necesario un control de pH. En esta segunda oxidación, cuando se generan los bicarbonatos se produce una bajada del pH, que hay que compensar con la adición de sosa caustica.

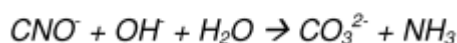
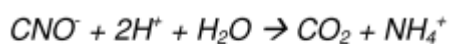
3.2.b Proceso de oxidación con Peróxido de Hidrógeno

La reacción entre el cianuro y el peróxido de hidrógeno tiene lugar en una sola etapa, sin la formación de intermedios tóxicos. El producto de reacción es el cianato, el cual se hidroliza lentamente, dando sales amónicas e iones carbonato:

- *Oxidación de CN⁻:*



- *Hidrólisis del CNO⁻ (depende del pH):*



Aunque el amoníaco (NH₃) es tóxico en concentraciones por encima de 1 ppm, al pH de las aguas naturales esta especie está presente en la forma catiónica (amonio) que es menos tóxica.

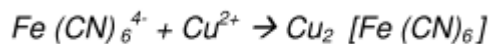
Si un exceso de peróxido de hidrógeno está presente en el tratamiento de las aguas, éste se descompone rápidamente en agua y oxígeno, lo que no supone una amenaza ambiental.

Además, el peróxido de hidrógeno no contribuye en el contenido de sales del agua, a diferencia de la mayoría de los otros químicos utilizados en el tratamiento de cianuros.

El peróxido de hidrógeno puede oxidar tanto el cianuro libre como los complejos fácilmente liberables, incluido las siguientes especies, las cuales normalmente se analizan como cianuro fácilmente liberable: CN⁻, HCN, Cd(CN)₄²⁻, Zn(CN)₄²⁻, Cu(CN)₂⁻, Cu(CN)₃²⁻, Cu(CN)₄³⁻.

Por el contrario, las siguientes especies son demasiado estables para ser oxidadas por el peróxido de hidrógeno: Au(CN)₂, Fe(CN)₆⁴⁻, Fe(CN)₆³⁻ y Co(CN)₆⁴⁻.

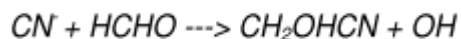
El ferrocianuro no se puede oxidar con peróxido de hidrógeno en solución alcalina, por tanto para eliminarlos es necesario precipitarlos por ejemplo, con iones de cobre:



El método es llevado a cabo mediante la detoxificación de cianuros en aguas residuales, usando formaldehído y peróxido de hidrógeno, de tal manera que la detoxificación puede controlarse de manera simple y fiable. Este proceso consta de las siguientes etapas:

- **Etapa 1: Adición de formaldehído (HCHO)**

Resultado: Gliconitrilo (CH₂OHCN)



- **Etapa 2: Oxidación del gliconitrilo (CH₂OHCN) usando peróxido de hidrógeno H₂O₂**

Resultado: ácido glicólico y amoníaco



Mejoras de esta técnica:

Existen algunas mejoras a esta técnica [17] para controlar la desintoxicación de las soluciones acuosas, en particular aguas residuales que contienen cianuros y/o complejos inestables de metales pesados, en las etapas:

a) La adición continua o periódica de formaldehído en la solución acuosa que se va a tratar, en un rango de pH 8,5 a 12, transforma el cianuro libre y fácilmente liberable en gliconitrilo.

b) Después de la perhidrólisis del gliconitrilo por la adición continua y periódica del peróxido de hidrógeno a un pH entre 8,5 a 12, se mide el potencial redox.

c) Para incrementar la eficacia del uso del peróxido de hidrógeno, se suele utilizar una sal de magnesio como la sal de Epsom (sulfato de magnesio heptahidratado), junto con el peróxido de hidrógeno y el formaldehído.

d) Se ha concluido también que el pH del agua a tratar, afecta a la tasa de destrucción del cianuro. A un pH entorno a 13, la degradación del cianuro es muy lenta, mientras que a pH entorno a 9 es más lenta que en el punto óptimo, pero es viable si se dispone de largos tiempos de reacción. El pH óptimo es de 10 ± 0.2 .

e) El cobre acelera la velocidad de reacción como un catalizador, aunque no es recomendable añadir cobre al agua residual, porque el cobre es un metal pesado tóxico.

3.3 Procedimiento Experimental

El primer tratamiento que se lleva a cabo, es la oxidación con hipoclorito sódico, también conocido como “cloración alcalina” al cual le es aplicado un pretratamiento con lechada de cal.

El Segundo tratamiento es la oxidación con peróxido de hidrógeno y un pretratamiento con formaldehído.

3.3.a Oxidación con hipoclorito sódico

Los pasos a seguir en este primer tratamiento son: coagulación – floculación; decarbonatación con lechada de cal y finalmente una oxidación con hipoclorito sódico.

1) Coagulación-Floculación

Para poder eliminar del líquido, en el cual están inmersas, las partículas coloidales, es necesario desestabilizar estos coloides, con lo que posteriormente los coloides se unen formando agregados de mayor tamaño y estos ya pueden ser eliminados fácilmente. Esto se realiza mediante dos procesos denominados: *coagulación* y *floculación*.

❖ *Coagulación*: fenómeno de desestabilización de los coloides. La adición de un coagulante neutraliza las cargas, produciendo un colapso de la “nube” que rodea los coloides de modo que pueden aglomerarse.

❖ *Floculación*: fenómeno de agregación de los coloides ya desestabilizados. El producto químico floculante tiende un puente entre las partículas coloidales aglomeradas para formar flóculos más grandes fácilmente asentables.

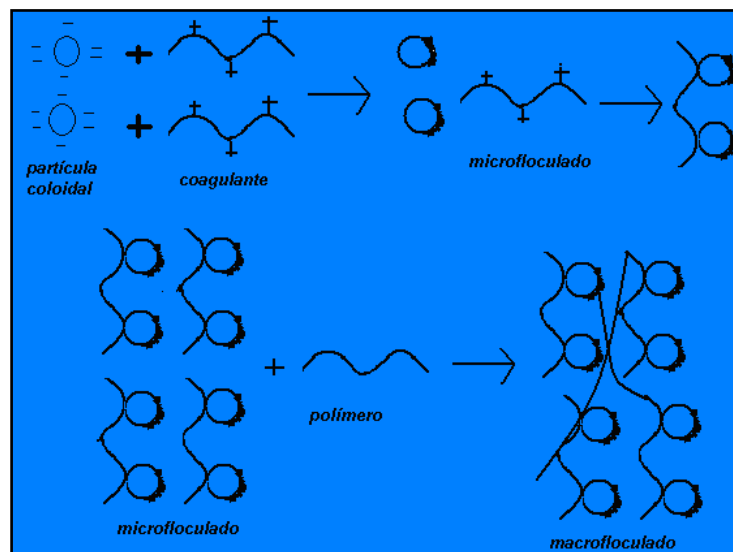


Figura 7. Proceso de Coagulación-Floculación

Se puede considerar la coagulación y la floculación como etapas sucesivas de un complejo proceso, en el cual la etapa de desestabilización es la coagulación (neutralización de las cargas) y la etapa de formación de los flóculos es la floculación.

La coagulación y floculación no sólo son necesarias para eliminar las partículas coloidales, ya que incluso partículas mayores (dispersiones gruesas) precisan de los mismos tratamientos para llevar a cabo la eliminación con una mayor rapidez.

Se ha elegido un coagulante y floculante de Nalco en base a experimentos previos, teniendo en cuenta el pH y las características de esta agua.

El procedimiento experimental de coagulación-floculación, se realiza a una cantidad de muestra de 25 litros del efluente industrial (Figura 9). A esta cantidad de muestra, se le añaden 187,5 mg de Coagulante (NALCO-71230) en un tanque agitado, durante 10 minutos. Después de la etapa de coagulación, se le añaden 10 mg de floculante (NALCO-71603) con una agitación más lenta durante 15 minutos.

Por tanto, con ello conseguimos tener una concentración de 7,5 ppm de coagulante y 0,4 ppm de floculante (Figura 10).



Figura 9. Muestra del Efluente industrial



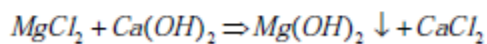
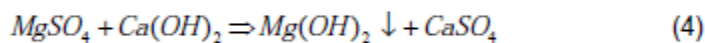
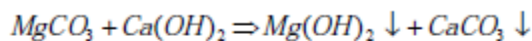
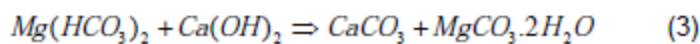
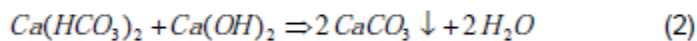
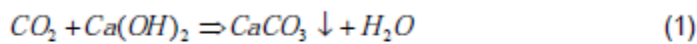
Figura 10. Coagulante y Floculante

2) Descarbonatación

Se estableció llevar a cabo un ensayo de descarbonatación mediante precipitación con lechada de cal, para evaluar la reducción de alcalinidad y dureza de la corriente del efluente industrial. A escala de laboratorio, el equipo usado para llevar a cabo la descarbonatación es un Jar test.

La formación de precipitados en los circuitos de aguas industriales es debida a altos valores de alcalinidad y dureza, implican el empleo de tratamientos que den lugar a la precipitación de los bicarbonatos y carbonatos y la disminución en la medida de lo posible de las concentraciones de calcio y magnesio presentes en el agua.

De la adición de lechada de cal (hidróxido cálcico) tienen lugar las siguientes reacciones [18]:



En estas reacciones se puede observar que:

- *El calcio será eliminado (1) del agua en forma de carbonato cálcico, y el magnesio en forma de hidróxido de magnesio, ambos compuestos insolubles en agua.*
- *El anhídrido carbónico influye en la dosis de cal (2) necesaria para el tratamiento, no porque afecte a la dureza, sino porque presenta un consumo adicional de cal independiente de la dureza y la alcalinidad.*
- *La tercera reacción (3) es doble, ya que el carbonato de magnesio no es suficientemente insoluble, siendo necesaria su transformación en hidróxido de magnesio.*
- *Como puede observarse en las reacciones (4), mediante el tratamiento con lechada de cal se elimina únicamente dureza temporal, es decir, dureza en forma de bicarbonatos,*

ya que la dureza magnésica se transforma en dureza cálcica y por tanto supone la disminución de la alcalinidad del agua.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que el equilibrio dióxido de carbono \leftrightarrow bicarbonatos \leftrightarrow carbonatos da lugar a reacciones de disolución o precipitación.

Debido a las necesidades de calcio para la precipitación de los bicarbonatos a carbonatos insolubles, la dosificación de lechada de cal sirve por un lado de aporte de los OH⁻ necesarios para subir el pH del agua y para que los bicarbonatos pasen a carbonatos y por otro lado, el calcio necesario para precipitar los carbonatos formados.

Para estudiar este fenómeno se utiliza un equipo de Jar Test (figura 11), que permite realizar simultáneamente tratamientos de precipitación en distintas condiciones.

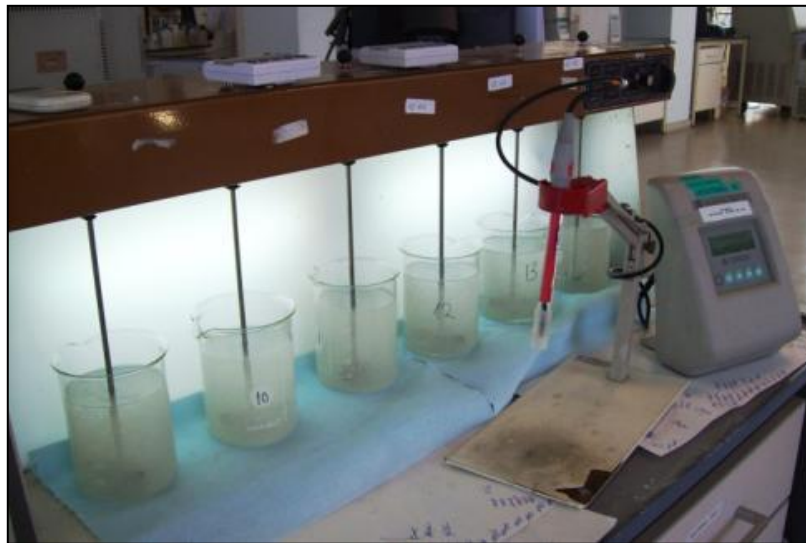


Figura 11. Equipo de Jar Test

En estos ensayos se ha trabajado a distintos pHs, para determinar el pH óptimo en el que se obtienen mejores rendimientos de eliminación de bicarbonatos, calcio y magnesio. Asimismo se han analizado otros factores como las necesidades de lechada de cal para el proceso indicado a

pH óptimo, el tiempo de reacción necesario, la cantidad de precipitados y la velocidad de decantación de los mismos.

Se prepararon nueve vasos de precipitado de 500 ml de volumen, se dosificó lechada de cal al 10% de concentración hasta alcanzar distintos pH: 9, 9.5, 10, 10.5, 11 y 12 y se dejó reaccionar durante 60 minutos con agitación suave.

Tras 60 minutos de reacción se observó la formación de precipitados en todas las muestras, decantaron los precipitados (tiempo de decantación: 4-5 minutos). De la muestra inicial y del sobrenadante obtenido del ensayo se han analizado los siguientes parámetros (tabla 3):

Tabla 3. Comparativa de pruebas de descarbonatación

Parámetros	Unidades	Muestra Original	pH=9	pH=9.5	pH=10	pH=10.5	pH=11	pH=12
Volumen de lechada	mL	-	18	33	45	55	60	76
Calcio	ppm	127	41	11	5,8	5,5	5,9	2,7
Magnesio	ppm	20	18	14	10	7,9	6,7	3,9
Hidróxidos	ppm	-	-	-	-	430	387	225
Carbonatos	ppm	-	218	422	640	758	683	398
Bicarbonatos	ppm	2096	1382	880	373	-	-	-
Alcalinidad	ppm	1718	1496	1425	1371	1292	1292	1230
Dureza	ppm	398	177	83	55	47	43	23

En general, y tras observar los resultados obtenidos se puede afirmar que a pHs más básicos, se eliminan en mayor o menor medida todos los parámetros analizados.

A valores de pH= 9-9,5; la presencia de bicarbonatos indica que no ha tenido lugar la reacción para pasar a carbonatos y la existencia de carbonatos que no han reaccionado con calcio

adicionado para precipitar como carbonato de calcio. Por tanto, la disminución de la alcalinidad y la dureza tiene lugar pero no es relevante respecto a los resultados de eliminación esperados.

En el rango de pH de 10 a 10,5; se observa una disminución mucho mayor de los bicarbonatos y la inexistencia de los mismos a pH=10,5. La mayor cantidad de carbonatos presentes en el agua es un indicio de que los bicarbonatos han pasado a carbonatos. La concentración de carbonatos a pH= 10,5 no ha disminuido, esto puede ser debido a un mayor tiempo de reacción para favorecer la precipitación de los carbonatos ya que la reacción con lechada de cal es muy lenta, o que la presencia de calcio sea insuficiente para la precipitación de los mismos.

Los valores de calcio y magnesio han disminuido en un 95% y un 55% respectivamente.

Teóricamente los valores de alcalinidad y dureza, con relación a los valores de concentración de carbonatos y bicarbonatos presentes en el agua deberían ser inferiores a los resultados obtenidos experimentalmente.

A pH=12, se observa que se alcanzan unos rendimientos de eliminación de calcio y magnesio del 97% y del 80% respectivamente, proporcionales en cierta medida a la disminución de la dureza del agua.

El proceso de descarbonatación depende de varios factores y de la valoración del conjunto de los mismos se ha establecido el pH óptimo de tratamiento [18]:

- *Establecer como pH óptimo valores muy básicos, implica la necesidad posterior de neutralizar y existe la posibilidad de que parte de los carbonatos que no han precipitado se vuelvan a redissolver en el agua provocando de nuevo problemas de incrustaciones a lo largo del circuito.*
- *Elevados valores de pH suponen un alto consumo de lechada de cal, al tratarse de caudales tan elevados que hacen del tratamiento inviable económicamente.*

- Debido a los bajos rendimientos obtenidos en la eliminación de bicarbonatos y carbonatos a valores de pH de 9 y 9,5, así como la elevada concentración de calcio y magnesio presente en el agua, indican que no se han alcanzado las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de descarbonatación.

Los resultados más satisfactorios se encontraron al alcanzar un pH de trabajo de 10,5, obteniéndose las siguientes conclusiones:

1. Reducción de la dureza en un 99%, directamente relacionada con la eliminación de iones de calcio y magnesio (95% y 60% respectivamente).
2. Reducción de la alcalinidad, indicativo de la eliminación de bicarbonatos y carbonatos, alcanzándose un rendimiento de un 24%. Este bajo rendimiento puede ser debido a la presencia de carbonatos en disolución que no han precipitado debido a la ausencia casi total de calcio o la necesidad de un mayor tiempo de reacción. La reacción con la lechada de cal es muy lenta, por el contrario, en contacto con presencia de cristales de carbonato cálcico ya formados, la reacción transcurre en varios minutos. Si el carbonato cálcico forma agrupaciones de cristales, estos tienden a precipitar a gran velocidad.
3. Leve disminución de la conductividad, debido a la eliminación de iones como el calcio y magnesio, pero la presencia de otros iones que contribuyen mayoritariamente en la conductividad hacen que no se reduzca de forma apreciable.

Una vez fijado el pH óptimo de trabajo, se procede a tratar 20 muestras de 500 mL (figura 12) en el equipo de Jart test, previamente sometidas a coagulación y floculación (figura 11). A cada una de ellas se le añade un volumen de lechada de cal con una riqueza del 10% en peso (figura 13), hasta alcanzar un pH desde 8,5 hasta pH 10,5 (figura 14). Se les somete a agitación durante 60 minutos (figura 15).



Figura 12. Muestra antes de la descarbonatación



Figura 13. Lechada de cal

Después del tiempo de agitación, se dejan en reposo las muestras para que decanten los sólidos (figura 16). Así, el precipitado recogido en la parte inferior del vaso de precipitados, es el lodo producido durante la descarbonatación.

El siguiente paso, es utilizar el sobrenadante (10L) para someterlo a las etapas de oxidación.



Figura 14. Medición Continua de pH



Figura 15. Agitación de la muestra



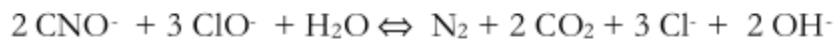
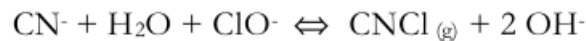
Figura 16. Muestra decantada

3) Oxidación con hipoclorito sódico

El objetivo de este experimento es oxidar los cianuros de las aguas con hipoclorito sódico. La oxidación se produce en dos etapas [15].

En la primera, se forma el cloruro de cianógeno (CNCl) y después es oxidado a cianato (CNO⁻) a pH de 10,5. La reacción de la 1^o oxidación, tiene lugar a un potencial de oxidación (ORP) de unos +400mV.

En la segunda etapa, el cianato es oxidado a dióxido de carbono y nitrógeno a un pH más bajo que en la primera etapa. Se realizaron pruebas a dos pHs (7,5 y 8,5) y el potencial de oxidación (ORP) a alcanzar es de +600mV. Para alcanzar este valor de pH de la segunda oxidación se añade HCl al 37%.



El hipoclorito sódico (NaClO) usado como oxidante tiene una concentración de 180 g Cl₂ / L, al 14 % en peso. Este reactivo es usado en ambas etapas de oxidación (figura 18).

Para llevar a cabo los experimentos de laboratorio, se ha usado un sistema de valoración en automático (Metrohm 702 SM) equipado con una bureta automática de 10 mL (foto 17) y un electrodo de oro (foto 19).

Para la medición del potencial redox se usa un electrodo de oro (figura 19). Este electrodo de oro da una medición más fiable que la de los electrodos de platino, dado que el platino puede catalizar en superficie algunas reacciones secundarias.

La solubilidad del oro en disoluciones de cianuro no representa un problema ya que está principalmente en contacto con cianatos. Cualquier pérdida ligera de oro realmente sirve para mantener limpio el electrodo.

El sobrenadante obtenido en el proceso de decarbonatación (10L), es sometido a la primera etapa de oxidación con hipoclorito sódico a pH 10,5, en muestras de 500 mL.

Posteriormente a la primera oxidación, se mezcla el agua ya oxidada en un contenedor para ser tratada en la segunda etapa, en muestras de 250 mL con hipoclorito sódico a dos pHs. En ambas etapas, las muestras son agitadas (mediante agitador magnético).



Figura 18. Adición de oxidante



Figura 17. Equipo de Oxidación

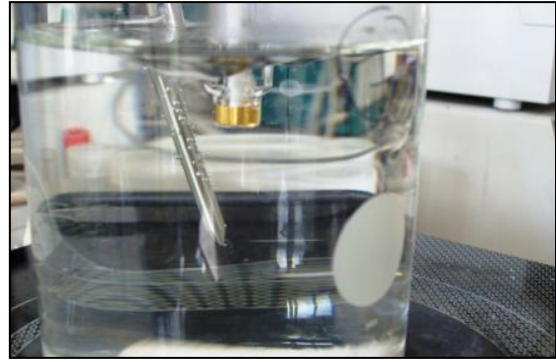


Figura 19. Electrodo de oro

La temperatura de las muestras es controlada entre 40°C y 50°C para simular la temperatura real del efluente industrial (figura 20).



Figura 20. Medición de la Temperatura

El sistema de valoración en automático es conectado a un ordenador, en el cual se generan las curvas e indican el potencial equivalente de oxidación (PE) de la reacción. Este corresponde con el punto de inflexión de la curva, que se muestra en la Figura 21.

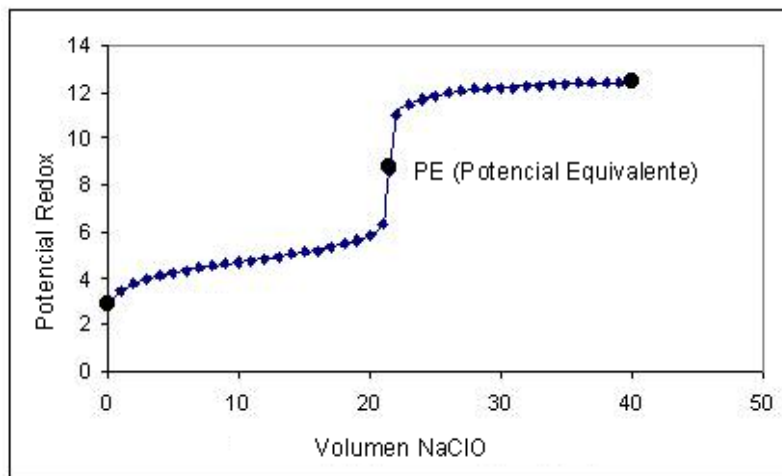
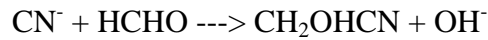


Figura 21. Curva de oxidación [16]

3.3.b. Oxidación con Peróxido de hidrógeno

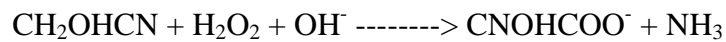
El objetivo de este experimento es oxidar cianuros del agua con peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Es necesario un pretratamiento con formaldehído (HCHO), en el cual los cianuros se transforman en gliconitrilo (CH_2OHCN). Este método se realiza en dos etapas:

- **Etapa 1:** Adición de formaldehído (HCHO). Resultado: Gliconitrilo (CH₂OHCN)



Una vez adicionado el formaldehído, se añade NaOH para aumentar el pH de 8,5 a 10, pH que se considera el pH óptimo según patente [17]. Tras el pretratamiento, se adiciona peróxido de hidrógeno como agente oxidante, que transforma el gliconitrilo a ácido glicólico y amoníaco.

- **Etapa 2:** Oxidación de gliconitrilo con peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Resultado: ácido glicólico y amoníaco



La oxidación con peróxido de hidrógeno tiene lugar a pH entre 8.5-12. Siendo el óptimo pH 10, y el potencial redox sobre +650 mV [17].

La cantidad de formaldehído que es requerido depende de la concentración de cianuro total en el agua a tratar y también de la cantidad residual requerida de formaldehído.

De esta manera, la concentración teórica de HCHO a utilizarse es equivalente a 2 µL de formaldehído comercial al 37% por cada 100 mL de agua residual a tratar, teniendo en cuenta que sólo el cianuro reacciona con el formaldehído. Pero hay más sustancias que reaccionan con formaldehído, así que las cantidades a añadir son desde 3µL/100 mL (aguas residuales) hasta 100 µL/100mL (aguas residuales).

Analíticamente no se ha podido estimar la cantidad que se produce de gliconitrilo pero si, se conoce que genera un pico muy superior al del CN real en la muestra, debido a una interferencia en la determinación de la concentración de CN Total por Flujo Continuo.

Se realizaron diversas pruebas en diferentes condiciones, (ver tabla 4) con el fin de conseguir la formación de gliconitrilo en las muestras.

Tabla 4. Estimación Condiciones Formación Gliconitrilo

	Experimento A	Experimento B
Volumen de muestra	100 mL	250 mL
Tiempo de reacción	24 h	72 h
Temperatura de reacción	50°C	T ^a ambiente
Volúmenes añadidos de HCHO (µL)	0; 3; 5;10;15; 20; 100; 250; 500; 1000	10; 50; 100; 200; 500; 1000; 2500

Los resultados obtenidos en los experimentos A y B no fueron los esperados en cuanto a la formación de gliconitrilo.

Se consulta la BAT (Iron and Steel Production 2011) [6] para conocer las condiciones en las que se realizan a nivel de planta industrial, para intentar reproducirlo a nivel de laboratorio, y sería necesario añadir formaldehído de manera continua a todo el circuito, probablemente debido a una cinética lenta de la reacción.

Teniendo en cuenta que la formación de gliconitrilo, tiene una cinética muy lenta, se decide realizar con una cantidad de 200 L de agua, dos experimentos C y D, con distintas condiciones de reacción, (ver tabla 5).

Tabla 5. Estimación Condiciones Formación Gliconitrilo en función del Formaldehído residual

	Experimento C	Experimento D
Volumen de muestra	100 L	100 L
Tiempo de reacción	(7x24 h)	(7x24 h)
Temperatura de reacción	50°C	50°C
Formaldehído Residual (ppm)	5 ppm	10 ppm

Con las aguas generadas en los experimentos C y D, se realizan posteriormente los experimentos de oxidación con peróxido de hidrógeno.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Oxidación con Hipoclorito sódico

Se llevaron a cabo dos experimentos con las siguientes características de las muestras:

- a) **PRIMER EXPERIMENTO.** Una muestra de 25 L del efluente industrial, fue tomada el 11 de Noviembre de 2011. Los experimentos se llevaron a cabo desde el 13 hasta el 23 de noviembre del 2011.

- b) **SEGUNDO EXPERIMENTO.** Una muestra de 25 L del efluente industrial, fue tomada el 13 de diciembre de 2011. Los experimentos se llevaron a cabo desde el 15 de diciembre 2011 hasta el 15 de enero del 2012.

Los resultados se exponen separadamente para cada experimento. En ambos casos, los 25 L de agua residual se sometieron a los procesos de coagulación, floculación y descarbonatación en muestras de 500 mL.

Después el sobrenadante obtenido es sometido a la 1° oxidación. Una vez que esta etapa ha finalizado, cada muestra oxidada es mezclada nuevamente en un tanque, del cual se extraen muestras de 250 mL para realizar la 2° oxidación.

a) PRIMER EXPERIMENTO

En primer lugar, 10 L de las aguas residuales fueron sometidos a descarbonatación. En la tabla VI se muestran los volúmenes añadidos de lechada de cal a una cantidad de muestra de 500mL, para aumentar el pH de la muestra de 8,5 a pH 10,5 (pH que se estimo como óptimo, a una cantidad de muestra de 500mL).

- **Resultados Descarbonatación - 1º Experimento**

Tabla 6. Etapa de Descarbonatación – 1º Experimento

DESCARBONATACIÓN (JAR TEST)			
Muestra (500mL)	pH inicial	Volumen de lechada de cal añadida (mL)	pH final
1	8,36	14,9	10,48
2	8,4	16,55	10,46
3	8,33	13	10,5
4	8,47	13,3	10,48
5	8,43	13,15	10,5
6	8,38	13,4	10,48
7	8,39	13,2	10,47
8	8,39	12,75	10,48
9	8,33	12,75	10,5
10	8,39	12,5	10,64
11	8,33	12,6	10,49
12	8,35	12,1	10,54
13	8,35	11,8	10,48
14	8,33	12,3	10,51
15	8,32	12,05	10,47
16	8,33	13,05	10,48
17	8,32	12,6	10,48
18	8,37	12,25	10,48
19	8,37	12,2	10,5
20	8,32	12,45	10,48

Como se puede observar, el volumen medio añadido de lechada de cal para alcanzar el pH final es de 12,94 mL. De este modo, el pH medio final es de 10,5.

- **Composición Química de los lodos procedentes de la Descarbonatación – 1º Experimento**

En la siguiente tabla 7, se muestra la composición química de los lodos procedentes del proceso de descarbonatación con lechada de cal, con una composición aproximada de 10% en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabla 7. Composición Química lodos de la Descarbonatación – 1º Experimento

ppc	42,57
CaO	51,30
ZnO	0,05
Fe₂O₃	0,90
SiO₂	0,41
MgO	1,11
K₂O	1,44
Na₂O	0,42
P	< 0,01
Cl⁻	0,98

Composición Química (% Referido a muestra seca)

- **Resultados 1º oxidación-1º Experimento**

Se utilizaron 9,5 L de sobrenadante (procedentes del proceso de descarbonatación) en vasos de precipitados de 500 mL para realizarles la primera oxidación con NaClO (180 g Cl_2/L). El tiempo de reacción de la primera oxidación es de unos 17 minutos. Los resultados obtenidos se exponen la tabla 8.

Tabla 8. Primera etapa de oxidación – 1° Experimento

1° OXIDACIÓN (T = 40°C – 50°C; pH=10,5)

Muestra	Volumen de agua a tratar (mL)	Volumen de NaClO en el PE (mL)	Potencial Equivalente PE (mV)	Volumen añadido después del PE (mL)	Potencial Final (mV)
1	500	1,576	227,1	0,774	413
2	500	1,354	236,4	0,595	408
3	500	1,299	207,1	0,600	400
4	500	1,374	231,4	0,526	404
5	500	1,353	229,3	0,597	477
6	500	1,263	313,5	0,287	446
7	500	1,169	221,6	0,481	427
8	500	1,336	255,9	0,664	439
9	500	1,251	238,7	0,599	403
10	500	1,049	251,9	0,400	500
11	500	1,105	210,6	0,345	401
12	500	0,899	224,1	0,300	446
13*	500	0,928	281,4	0,286	454

*Volumen de la muestra: 350 mL (dato proporcional a 500mL)

Durante la primera etapa de la oxidación se observan variaciones bruscas de potencial (ver figura 22) pero sólo uno es considerado como potencial equivalente a 230 mV y un volumen añadido en el punto de equivalencia de 1,2 mL de NaClO para 500 mL de muestra descarbonatada.

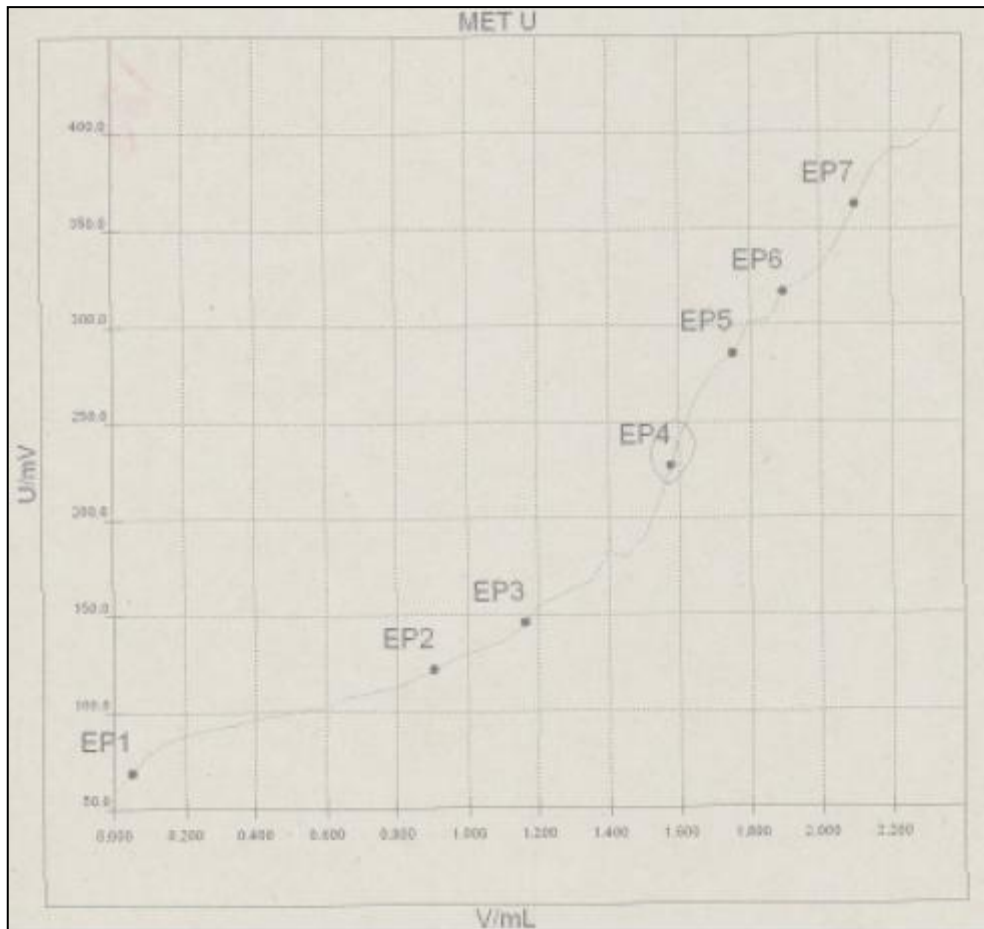


Figura 22. Curva de oxidación obtenida experimentalmente en el laboratorio

• Resultados 2º oxidación - 1º Experimento

Para realizar la segunda oxidación, se usa el agua previamente tratada en la primera oxidación (3,5L). Este volumen fue tomado en muestras de 250 mL, a las cuales se les realizó la 2º oxidación. Esta prueba se realizó a dos pHs diferentes con el fin de concluir cual es el mejor. Para acidificar la muestra de pH 10,5 hasta el pH 7,5 y 8,5, se añadió HCl (al 37%).

Para realizar la segunda oxidación se utilizaron 1,5 L y 2 L para los pHs 7,5 y 8,5 respectivamente. El tiempo de reacción fue de 5 minutos para el pH 7,5 y de 7 min para el pH 8,5.

En este caso, debe tenerse en cuenta que el tiempo de reacción es inferior a la primera oxidación dado que el volumen tratado en la segunda oxidación es la mitad. Los resultados obtenidos en la segunda oxidación, se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Segunda etapa de Oxidación – 1º Experimento

2º OXIDACIÓN (T = 40°C – 50°C)

	Muestra	Volumen de agua a tratar(mL)	Volumen de NaClO añadido en el PE (mL)	Potencial Equivalente PE (mV)	Volumen de NaClO añadido después del PE (mL)	Potencial final (mV)
pH= 7,5	1	250	0,407	694,9	1,85	820
	2	250	0,348	698,0	1,50	820
	3	250	0,349	683,8	1,55	825
	4	250	0,204	686,2	0,85	823,1
	5	250	0,243	721,3	0,70	821,5
pH= 8,5	1	250	0,361	712,3	1,35	822,7
	2	250	0,302	682,3	3,15	820
	3	250	0,353	678,4	1,60	824
	4	250	0,300	684,6	1,45	821,2
	5	250	0,359	665,3	1,65	820,4
	6	250	0,394	678,2	1,65	821
	7	250	0,350	692,8	1,30	824,5
	8	250	0,352	673,6	2,45	821
	9	250	0,356	687,2	1,45	824

En el caso de la segunda oxidación, la reacción es más lenta que la primera. Se probaron dos pHs (7,5 y 8,5). El resultado obtenido a 8,5 fue más reproducible (con un error del 10%). El volumen añadido en el punto de equivalencia fue de 0,34 mL de NaClO para una muestra de 250 mL y el potencial equivalente es de 683 mV

b) SEGUNDO EXPERIMENTO

En el segundo experimento se han tratado 8,5 L de las aguas residuales en el proceso de descarbonatación. En la tabla 10 se muestran los volúmenes añadidos de lechada de cal para aumentar el pH de la muestra de 8,5 a pH 10,5 (pH que se estimo como óptimo, tabla 3) para una muestra de 500 mL.

- **Resultados Descarbonatación - 2º Experimento**

Tabla 10. Etapa de Descarbonatación – 2º Experimento

DESCARBONATACIÓN (JAR TEST)			
Muestra (500mL)	pH inicial	Volúmen de lechada de cal añadida (mL)	pH final
1	8,39	13,2	10,47
2	8,39	12,75	10,48
3	8,33	13	10,5
4	8,33	12,75	10,5
5	8,39	12,5	10,64
6	8,33	12,6	10,49
7	8,35	12,1	10,54
8	8,32	12,6	10,48
9	8,37	12,2	10,5
10	8,36	14,9	10,48
11	8,4	16,55	10,46
12	8,33	13	10,5
13	8,47	13,3	10,48
14	8,43	13,15	10,5
15	8,38	13,4	10,48
16	8,39	13,2	10,47
17	8,39	12,75	10,48

Como se puede observar, el volumen medio añadido de lechada de cal para alcanzar el pH final es de 12,38 mL. De este modo, el pH medio final es de 10,49.

- **Composición Química de los lodos procedentes de la Descarbonatación – 2º Experimento**

En la siguiente tabla 11, se muestra la composición química de los lodos procedentes del proceso de descarbonatación con lechada de cal, con una composición aproximada de 10% en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabla 11. Composición Química lodos de la Descarbonatación – 2º Experimento

ppc	42,55
CaO	52,83
ZnO	0,015
Fe₂O₃	0,22
SiO₂	0,67
MgO	1,26
K₂O	0,75
Na₂O	0,44
P	< 0,01
Cl⁻	0,62

Composición Química (% Referido a muestra seca)

- **Resultados 1º oxidación - 2º Experimento**

Se utilizaron 9 L de sobrenadante (procedentes del proceso de descarbonatación) en vasos de precipitados de 500 mL para realizarles la primera oxidación con NaClO (180 g Cl_2/L). El tiempo de reacción de la primera oxidación es de unos 18 minutos. La reacción con hipoclorito

solo resultó posible con 6,5 L de los 9 L obtenidos en la etapa de decarbonatación. Los resultados obtenidos se exponen la tabla 12.

Tabla 12. Primera etapa de oxidación – 2º Experimento

1º OXIDACIÓN (T = 40°C – 50°C; pH=10,5)

Muestra	Volumen de agua a tratar (mL)	Volumen de NaClO en el PE (mL)	Potencial Equivalente PE (mV)	Volumen añadido después del PE (mL)	Potencial Final (mV)
1	500	1,04	297,1	2,1	406,7
2	500	0,998	325,4	1,9	406,4
3	500	0,948	297,4	1,25	408
4	500	0,949	335,4	1,15	409,2
5	500	0,996	315,6	1,25	405,4
6	500	1,127	350,7	1,3	403,8
7	500	0,972	254,7	2,5	417,2
1	500	0,965	320,6	1,8	416,3
2	500	0,989	302	1,45	400,9
3	500	0,947	279,9	1,2	404,1
4	500	1,07	290,6	2,2	410,4
5	500	1,27	272,9	2,25	400,5
6	500	1,27	292,2	2,35	404,5
7	500	1,11	320,3	2,15	402,7
8	500	1,15	275,5	1,8	403
9	500	1,44	324,1	1,85	404,9
10	500	0,988	321,5	1,55	401,9
11	500	1,195	316,9	2,35	400,4
12	500	1,186	342,3	1,75	401,6
13	500	0,906	343,8	1,95	400,1

*PE: Potencial Equivalente

• Resultados 2º oxidación - 2º Experimento

Para realizar la segunda oxidación, se usa el agua previamente tratada en la primera oxidación (6 L). Este volumen fue tomado en muestras de 250 mL, a las cuales se les realizó la 2º oxidación. Esta prueba se realizó a dos pHs diferentes con el fin de concluir cual es el mejor. Para acidificar la muestra de pH 10,5 hasta el pH 7,5 y 8,5, se añadió HCl (al 37%).El tiempo aproximado para

la realización de esta segunda oxidación es de 3 minutos para la muestra de pH de 7,5 y de 7 minutos para el pH 8,5 teniendo en cuenta que es para una muestra de 250 mL.

Los resultados obtenidos en la segunda oxidación, se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Segunda etapa de Oxidación – 2º Experimento

2ª OXIDACIÓN (T=40°C-50°C)

	Muestra	Volumen de muestra (mL)	PE Volumen añadido (NaClO) (mL)	Potencial (mV)	Volumen añadido tras PE (mL)	Potencial Final
pH= 7,5	1	250	0,230	760,4	0,35	832,1
	2	250	0,251	751	0,3	820
	3	250	0,303	756	0,45	856,9
	4	250	0,25	749,5	0,4	833,1
	5	250	0,249	714,9	0,45	870,7
	6	250	0,228	690,2	0,46	820,7
	7	250	0,294	726,1	0,44	834,6
	8	250	0,250	720	0,44	831,4
	9	250	0,240	732,7	0,38	821,3
	10	250	0,278	753,9	0,38	824,6
	11	250	0,256	718,9	0,42	832,4
	12	250	0,270	759,7	0,42	838,5
	13	250	0,200	721,3	0,32	829,3
pH= 8,5	1	250	0,310	651,6	0,5	852
	2	250	0,321	725,7	0,44	832,4
	3	250	0,27	713,1	0,44	843,4
	4	250	0,319	719,9	0,46	826,2
	5	250	0,312	720,3	0,44	832
	6	250	0,377	709,5	0,5	838,5
	7	250	0,379	712,5	0,48	823,8
	8	250	0,298	735,3	0,4	832,8
	9	250	0,349	706,5	0,5	838,4
	10	250	0,359	727	0,46	866,8
	11	250	0,272	701,3	0,4	833

Se probaron dos pHs (7,5 y 8,5). El resultado obtenido a 8,5 tiene un error de 11,68% mientras que el realizado a pH 7,5 fue más reproducible con un error del 10,85%. El volumen añadido a pH 7,5 en el punto de equivalencia (711 mV) fue de 0,25 mL de NaClO para una muestra de 250 mL.

- *Porcentaje de Reducción de contaminantes y acondicionamiento del agua con hipoclorito sódico:*

El porcentaje de reducción de contaminantes en el efluente industrial, una vez sometida al proceso físico de coagulación-floculación, aumento de pH en la descarbonatación con lechada de cal y oxidación con hipoclorito sódico, los resultados se muestran en las tablas 14 y 15:

Tabla 14. Porcentaje de Reducción de Contaminantes en el 1º Experimento

	CN libre	CN Facilmente liberable	CN total	N-NH₃	Fluoruros
Descarbonatación	nd	18,2%	25,7%	29%	22,2%
1º oxidación	nd	91%	97%	99,7%	22,2%
2º oxidación pH: 7,5	nd	91%	97%	99,9%	22,2%
2º oxidación pH: 8,5	nd	91%	97%	99,9%	22,2%

Los porcentajes se han realizado respecto a la muestra bruta

Tabla 15. Porcentaje de Reducción de Contaminantes en el 2° Experimento

	CN libre	CN Fácilmente liberable	CN total	N-NH ₃	Fluoruros
Descarbonatación	nd	25%	23%	34%	32%
1° oxidación	nd	94%	99%	97%	32%
2° oxidación pH: 7,5	nd	94%	99%	99%	30%
2° oxidación pH: 8,5	nd	94%	99%	99%	30%

Los porcentajes se han realizado respecto a la muestra bruta

Los resultados obtenidos, muestran:

- Que en la muestra bruta no se detecta presencia de *cianuro libre*, mientras que el *Cianuro fácilmente liberable* y de *cianuro total* se observa un ligero descenso tras la descarbonatación, y una elevada degradación ya en la 1° oxidación. De la 1° oxidación a la 2° oxidación no se pretende reducir el cianuro, sino que su objetivo es que los cianatos formados en la oxidación de cianuro se transformen en nitrógeno y dióxido de carbono, especies inocuas.
- El Nitrógeno amoniacal (N-NH₃), tiene una elevada degradación durante las oxidaciones, a pesar de que durante la etapa de acidificación entre las etapas de oxidación 1° y 2° los cianatos pueden generar sales amónicas.
- El fluoruro sólo experimenta disminución en la etapa de precipitación (descarbonatación).
- Las etapas de pretratamiento y oxidación, llevan consigo una mejora en las condiciones del agua a tratar en cuanto a la dureza y alcalinidad, ver tablas 16 y 17.

Tabla 16. Acondicionamiento del Agua- 1º Experimento

	Alcalinidad TA mg/L CaCO ₃	Alcalinidad TAC mg/L CaCO ₃	Dureza Cálctica mg/L CaCO ₃	Dureza total mg/L CaCO ₃
Muestra Bruta	13	437	190	248
Descarbonatación	212	350	6	28
1º oxidación	8	161	11	37
2º oxidación pH: 7,5	3	202	13	40
2º oxidación pH: 8,5	4	194	12	39

Tabla 17. Acondicionamiento del Agua- 2º Experimento

	Alcalinidad TA mg/L CaCO ₃	Alcalinidad TAC mg/L CaCO ₃	Dureza Cálctica mg/L CaCO ₃	Dureza total mg/L CaCO ₃
Muestra Bruta	1	496	201	263
Descarbonatación	242	294	36	61
1º oxidación	136	238	9	30
2º oxidación pH: 7,5	0	52	32	62
2º oxidación pH: 8,5	0	57	20	46

- **Discusión de los Resultados de la oxidación con Hipoclorito Sódico**

Según los resultados obtenidos en los experimentos realizados con el efluente industrial, tanto en el primer experimento como en el segundo, se consiguen los resultados esperados en porcentajes de reducción para el cianuro total que se encuentran en la patente US 4,366,064 “Treatment of Blast Furnace Wastewater”, en la cual aparece un porcentaje de

degradación del CN_{total} del 81%, mejorándose incluso en los presentes experimentos hasta unos valores entre 97-99%.

En dicha patente (US 4.366,064) hay referencia del porcentaje de degradación del nitrógeno amoniacal (N-NH₃), que alcanza un valor del más del 99%, dato acorde a lo obtenido en ambos experimentos llevados a cabo en este proyecto.

4.2 Oxidación con peróxido de hidrógeno

Se realizaron experimentos con 200 L de agua del efluente industrial con distintas dosificaciones de formaldehído (experimento C y D), hasta alcanzar un residual de 5 ppm y 10 ppm respectivamente.

De cada uno de estos experimentos se han tomado 25 L, para realizarse un tratamiento de oxidación con peróxido de hidrógeno al 50%.

- a) **PRIMER EXPERIMENTO.** Una muestra de 25 L del efluente industrial previamente tratada durante una semana (Experimento C, tabla 5) a 50°C con una dosificación de formaldehído tal que el residual es de 5 ppm, fue tomada el 12 de Abril del 2012. Los experimentos se llevaron a acabo desde el 16 de Abril hasta el 18 de Mayo del 2012.

- b) **SEGUNDO EXPERIMENTO.** Una muestra de 25 L del efluente industrial previamente tratada durante una semana (Experimento D, tabla 5) a 50°C con una dosificación de formaldehído tal que el residual es de 10 ppm, fue tomada el 21 de Abril del 2012. Los experimentos se llevaron a acabo desde el 22 de Mayo hasta el 31 de Mayo del 2012.

Previo a los experimentos de oxidación, es necesario realizar el tratamiento con coagulante y floculante, explicado en el procedimiento experimental (Apartado 3.3.a) y aumentar el pH con sosa caustica, hasta pH 10. En este caso se decidió utilizar este reactivo en lugar de lechada de cal, para reproducir las condiciones del proceso de degradación de cianuros reflejado en la BAT (Iron and Steel Production 2011). Al igual que ocurría en el proceso de descarbonatación en el proceso de oxidación química, se generan lodos durante el proceso de aumento de pH.

Después el sobrenadante obtenido es sometido en muestras de 500 mL a la oxidación con peróxido de hidrógeno.

a) PRIMER EXPERIMENTO

En primer lugar, 8,5 L de las aguas residuales fueron sometidos a una precipitación con sosa caustica al 50%. En la tabla 18 se muestran los volúmenes añadidos de sosa para aumentar el pH de la muestra de 8,5 a pH 10 (pH que se estimó como óptimo para oxidación con peróxido de hidrógeno) [17] a una cantidad de muestra de 500 mL.

- **Resultados Ensayo Precipitación con sosa - 1° Experimento**

Tabla 18. Etapa de Precipitación con sosa – 1° Experimento

PRECIPITACIÓN CON SOSA CAUSTICA			
Muestra (500mL)	pH inicial	Volúmen de NaOH (mL)	pH final
1	8,38	0,75	10,00
2	8,42	0,73	9,80
3	8,35	0,76	10,21
4	8,35	0,74	10,12
5	8,35	0,75	10,11
6	8,35	0,72	10,05
7	8,33	0,74	9,93
8	8,32	0,72	9,89
9	8,33	0,76	9,95
10	8,32	0,69	9,95
11	8,33	0,75	10,12
12	8,35	0,73	10,15
13	8,35	0,73	10,08
14	8,33	0,74	10,03
15	8,32	0,75	10,00
16	8,33	0,76	10,12
17	8,32	0,72	9,99

Como se puede observar, el volumen medio añadido de sosa caustica para alcanzar el pH final es de 0,73 mL. De este modo, el pH medio final es de 10,3.

- **Composición Química de los lodos procedentes de la Precipitación con sosa caustica– 1º Experimento**

En la siguiente tabla XIX, se muestra la composición química de los lodos procedentes del proceso de la precipitación con sosa caustica del 50%.

Tabla XIX. Composición Química lodos de la Precipitación– 1º Experimento

ppc	42,35
CaO	44,14
MgO	5,23
ZnO	0,74
Fe₂O₃	2,06
SiO₂	1,78
K₂O	0,29
Na₂O	0,61
P	0,02
Cl⁻	0,67

Composición Química (% Referido a muestra seca)

- **Resultados de la oxidación -1º Experimento**

Se utilizaron 8,5 L (5 ppm HCHO residual) de sobrenadante (procedentes del proceso de precipitación con sosa caustica) en vasos de precipitados de 500 mL para realizarles la oxidación con peróxido de hidrógeno (50%). El tiempo de reacción de la primera oxidación es de unos 19 minutos. Se realizan 17 experimentos de los cuales se muestran los resultados de 10. Los resultados obtenidos se exponen la tabla 20.

Tabla 20. Etapa de oxidación – 1º Experimento

OXIDACIÓN (T = 40°C – 50°C; pH=10)

Muestra	Volumen de agua a tratar (mL)	Volumen de H ₂ O ₂ en el PE (mL)	Potencial Equivalente PE (mV)	Volumen añadido después del PE (mL)	Potencial Final (mV)
1	500	0,20	-20,1	0,55	4,0
2	500	0,18	-25,2	0,56	4,3
3	500	0,23	-22,1	0,55	4,0
4	500	0,22	-20,2	0,56	4,6
5	500	0,18	-20,0	0,57	3,8
6	500	0,19	-19,3	0,56	3,6
7	500	0,25	-19,8	0,55	4,7
8	500	0,24	-21,5	0,54	4,7
9	500	0,18	-19,6	0,55	5,0
10	500	0,19	-19,9	0,54	4,8

Durante la etapa de oxidación, se alcanza un potencial final de oxidación de unos 4,35 mV, y un volumen añadido del peróxido de hidrógeno de unos 0,55 mL en el punto final para una muestra de 500 mL.

b) SEGUNDO EXPERIMENTO

En primer lugar, 8,5 L de las aguas residuales fueron sometidos a una precipitación con sosa caustica al 50%. En la tabla 21 se muestran los volúmenes añadidos de sosa para aumentar el pH de la muestra de 8,5 a pH 10 (pH que se estimó como óptimo para oxidación con peróxido de hidrógeno) a una cantidad de muestra de 500 mL.

- **Resultados Ensayo Precipitación con sosa - 2º Experimento**

Tabla 21. Etapa de Precipitación con sosa – 2º Experimento

PRECIPITACIÓN CON SOSA CAUSTICA			
Muestra (500mL)	pH inicial	Volúmen de NaOH (mL)	pH final
1	8,38	0,75	10,00
2	8,42	0,73	9,80
3	8,35	0,76	10,21
4	8,35	0,74	10,12
5	8,35	0,75	10,11
6	8,35	0,72	10,05
7	8,33	0,74	9,93
8	8,32	0,72	9,89
9	8,33	0,76	9,95
10	8,32	0,69	9,95
11	8,33	0,75	10,12
12	8,35	0,73	10,15
13	8,35	0,73	10,08
14	8,33	0,74	10,03
15	8,32	0,75	10,00
16	8,33	0,76	10,12
17	8,32	0,72	9,99

Como se puede observar, el volumen medio añadido de sosa caustica para alcanzar el pH final es de 0,73 mL. De este modo, el pH medio final es de 10,3.

- **Composición Química de los lodos procedentes de la Precipitación con sosa caustica– 2º Experimento**

En la siguiente tabla 22, se muestra la composición química de los lodos procedentes del proceso de la precipitación con sosa caustica del 50%.

Tabla 22. Composición Química lodos de la Descarbonatación – 2º Experimento

ppc	42,69
CaO	42,41
MgO	1,74
ZnO	1,10
Fe₂O₃	7,62
SiO₂	1,26
K₂O	0,24
Na₂O	0,23
P	0,03
Cl	0,34

Composición Química (% Referido a muestra seca)

- **Resultados oxidación - 2º Experimento**

Se utilizaron 9 L (10 ppm HCHO residual) de sobrenadante (procedentes del proceso de precipitación con sosa caustica) en vasos de precipitados de 500 mL para realizarles la oxidación con peróxido de hidrógeno (50%). El tiempo de reacción de la primera oxidación es de unos 18 minutos. Se realizan 18 experimentos de los cuales se muestran los resultados de 12. Los resultados obtenidos se exponen la tabla 23.

Tabla 23. Etapa de oxidación – 2° Experimento

OXIDACIÓN (T = 40°C – 50°C; pH=10)

Muestra	Volumen de agua a tratar (mL)	Volumen de H ₂ O ₂ en el PE (mL)	Potencial Equivalente PE (mV)	Volumen añadido después del PE (mL)	Potencial Final (mV)
1	500	0,08	-200,2	0,25	-36,0
2	500	0,09	-206,3	0,23	-33,4
3	500	0,09	-206,2	0,25	-33,6
4	500	0,07	-195,9	0,23	-35,0
5	500	0,09	-199,5	0,24	-38,3
6	500	0,08	-202,5	0,23	-29,8
7	500	0,08	-199,6	0,25	-35,5
8	500	0,09	-201,9	0,22	-33,6
9	500	0,08	-201,3	0,25	-33,9
10	500	0,08	-203,6	0,26	-37,2
11	500	0,09	-202,8	0,22	-33,4
12	500	0,08	-203,5	0,23	-33,6

Durante la etapa de oxidación, se alcanza un potencial final de oxidación de unos – 33,4 mV, y un volumen añadido del peróxido de hidrógeno de unos 0,24 mL en el punto final para una muestra de 500 mL.

- *Porcentaje de Reducción de contaminantes con Peróxido de Hidrógeno*

El porcentaje de reducción de contaminantes en el efluente industrial, una vez añadido el formaldehído y sometido al proceso físico de coagulación-floculación, aumento de pH con sosa caústica y oxidación con peróxido de hidrógeno, se muestra en las tablas 24 y 25:

Tabla 24 Porcentaje de Reducción de Contaminantes en el 1º Experimento

	CN libre	CN Facilmente liberable	CN total	Fluoruros
Precipitación con sosa caustica	nd	nd	nd	nd
Oxidación con H₂O₂	98%	96,2%	86,5%	18%

Los porcentajes se han realizado respecto a la muestra bruta

Tabla 25. Porcentaje de Reducción de Contaminantes en el 2º Experimento

	CN libre	CN Facilmente liberable	CN total	Fluoruros
Precipitación con sosa caustica	nd	nd	nd	nd
Oxidación con H₂O₂	95%	93%	85%	12,5%

Los resultados obtenidos, muestran:

- En el 2º experimento (10 ppm de HCHO residual) tiene un consumo de peróxido de hidrógeno de menos de la mitad que el empleado para que se produzca la curva de oxidación en el 1º experimento (5 ppm HCHO residual).
- El porcentaje de reducción de los tres tipos de cianuros, es superior para el 1º experimento, sin embargo aquel que tiene un menor consumo de peróxido de hidrogeno (2º experimento) tiene unos porcentajes muy elevados también, y ambos tienen un orden de magnitud de reducción de cianuros asimilable.

- El Nitrógeno amoniacal (N-NH₃) aumenta un 7% tras el tratamiento con peróxido de hidrógeno, esto ocurre debido a que es un producto de la reacción de oxidación de los cianuros.
- El fluoruro, sólo experimenta una ligera disminución en la etapa de precipitación con sosa caustica.
- En este tratamiento no hay una mejora de las condiciones del agua en cuanto a la dureza y alcalinidad se refiere, ello es debido a que se añade sosa caustica, lo que genera más alcalinidad en las aguas.
- *Discusión de los Resultados de la oxidación con Peróxido de Hidrógeno*

Según los resultados obtenidos en los experimentos realizados con el efluente industrial, los potenciales de oxidación alcanzados, no han sido los esperados. En la patente US 4,416,786 “Process for the treatment of continuous waste water streams having changing contents of different oxidable materials with hydroge peroxide”, aparece un potencial de oxidación de 300-400 mV, mientras que los potenciales de oxidación obtenidos en estos experimentos son de unos 4 mV para el 1º experimento y -33 mV para el 2º experimento.

A pesar de que los valores de potencial no son los esperados, los valores que se alcanzan de reducción de cianuros, son más bajos que los que se obtienen en la BAT (Iron and Steel Production, 2011)

5. CONCLUSIONES

De los métodos desarrollados en este trabajo, oxidación mediante cloración alcalina y oxidación con peróxido de hidrógeno, se extraen las siguientes conclusiones:

1. La oxidación alcalina con hipoclorito sódico no requiere ningún catalizador, además tiene la capacidad de oxidar otras especies químicas como el nitrógeno amoniacal, compuesto que se encuentra habitualmente en aguas residuales y que debido a su toxicidad es necesario eliminar. Sin embargo, este método requiere una etapa de oxidación adicional, que no posee el método con peróxido de hidrógeno, y además añade a las aguas cloruros como producto resultante de la reducción del hipoclorito en la reacción de oxidación.
2. El proceso de oxidación mediante peróxido de hidrógeno, es un método que requiere el uso de un catalizador o el uso de formaldehído, compuesto altamente tóxico con implicaciones para la seguridad y salud. Utilizar este agente oxidante en ausencia de catalizador, supondría largos tiempos de reacción, no siendo útil su aplicación.
3. Por tanto, se concluye que para un tratamiento completo de un efluente industrial, de similares características:
 - Oxidación con hipoclorito sódico:
 - Ventajas: Mayor número de contaminantes degradados, se trabaja con reactivos menos perjudiciales para el medioambiente.
 - Desventajas: Se requiere una etapa adicional de oxidación, mayor consumo de reactivos y generación de cloruros en las aguas.
 - Oxidación con peróxido de hidrógeno:
 - Ventajas: Sólo una etapa de oxidación y menor consumo de reactivos

- Desventajas: Se requiere utilización de reactivos perjudiciales para el medioambiente

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Broderius, S.J. *Determination of Molecular Hydrocyanic Acid in Water and Studies of the Chemistry and Toxicity to Fish of the Nickel-cyanide complex*. M.S. Thesis. Oregon State University, Corvallis. **1970**, 93 p.
- [2] J. S. Scott, *State-of-the-Art Processes for the Treatment of Gold Mill effluents: Industrial Programs Branch*, Environment Canada, Ottawa, ON. **1997**.
- [3] Cotton F.A., Wilkinson G. *Advanced inorganic chemistry*. New York: Interscience publishers, pp.367-402, **1972**.
- [4] Adrian Smith, Michael M. Botz. *Chemistry and Treatment of Cyanides Wastes*. Second Edition, **1979**.
- [5] Cyanide, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, **1979**.
- [6] Best Available Techniques (BAT) *Iron and Steel Production*, **2011**.
- [7] Botz, M.M. *Overview of Cyanide Treatment Methods. Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd*. London, UK, p. 28-30. **2001**.
- [8] Bonana, A. Teixeira, L.A.C, Kohler. *Kinetics Of The Oxidation Of Free And Copper Cyanides In Aqueous Solutions With Hydrogen Peroxide*. 1 ed. Warrendale, Pennsylvania, USA: The Minerals, Metals and Materials Society, v. 1, p. 357-368. **1994**.

- [9] Nugent A.J. *Hydrogen Peroxide and Efflux Processes for Cyanide Destruction, in Short Course Notes on Management of Cyanide in Mining*. Australian Centre for Mining Environmental Research, Kenmore Queensland. **1997**.
- [10] Venkatadri, R. and Peters, R.W. *Chemical Oxidation Technologies; Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide- Assisted Photocatalysis*, Haz. Waste Haz. Mat., 107-149. **1997**.
- [11] Young, C.A. *Remediation technologies for the management of aqueous cyanide species*. Social, Industrial and Economic Aspects. TMS, Warrendale, PA, pp. 175–194. **2001**.
- [12] Nava, F., Soto H and Jara, J. *Oxidation-Precipitation Method to Treat Cyanide Effluents*, In: J.B. Hiskey and G.W. Warren (Eds.), *Hydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Innovation*, Proc. Milton E. Wadsworth International Symp., SME, Littleton, CO, pp. 1199-1212. **1993**.
- [13] Best Available Techniques, *Common Waste Water and Waste Gas Treatment/ Management Systems in the Chemical Sector*, **2011**.
- [14] Smith, A., Mudder, T. *The chemistry and treatment of cyanidation wastes*. Chapters 1, 2, 5 and 6. London, England: Mining Journal Books Limited, **1991**.
- [15] http://content.honeywell.com/sensing/control/M-C/analytical/AppNotes/pHap_cyanide.stm

[16] Black& Veatch Corporation. *White's Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. A John Wiley & Sons, Inc. Publication **2010**.

[17] Helmut Knorre, Joachim Fisher, Klaus Stützel, Degussa Corporation. *Process for the treatment of continuous waste water streams having changing contents of different oxidizable materials with hydrogen peroxide*. US Patent 4,416,786. **1983**.

[18] *Proyecto de Asistencia Técnica Tratamiento de Agua de Lavado de Gases*. Ecolaire España grupo OHL. **2009**.

[19] Edward L. Mihelic, Samuel B. Schosberg. *Treatment of Blast Furnace Wastewater*. US 4,366,064. **1982**.

