

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS

TESIS

**Desarrollo del proceso de degradación de cianuro  
procedente de la lixiviación de plata a partir de  
oxidación con ozono-cloruro de sodio**

---

**Presenta**

**I.A. Juan Alberto Hernández Viveros**  
2171800303

Tesis en Ingeniería de Procesos

**Directora**

**Dra. Rosa María Luna Sánchez**  
Departamento de Energía, UAM-Azcapotzalco

**Co-director**

**Dr. Alejandro R. Alonso Gómez**  
Cátedra de Conacyt  
Departamento de Energía, UAM-Azcapotzalco

10 de Julio de 2019

## Resumen

En el presente trabajo se desarrolló el proceso de degradación de cianuro libre proveniente del proceso de lixiviación de plata en la Planta de la Compañía Minera Real del Monte y Pachuca, mediante el uso de soluciones de ozono-cloruro de sodio a distintas concentraciones, con el fin de garantizar la eliminación completa del cianuro libre, disminuyendo impactos económicos y ambientales respecto a otras alternativas actualmente utilizadas.

El ozono, en conjunto con el cloruro de sodio, forman especies intermedias capaces de oxidar al ion cianuro y formar compuestos con baja toxicidad que no reaccionen con el medio ambiente expuesto. La capacidad oxidante del ozono se presenta como una alternativa relevante para la degradación de cianuro; es un compuesto de generación in-situ que no forma sub-productos tóxicos y los resultados obtenidos en este proyecto muestran la posibilidad de emplear soluciones de ozono-cloruros a nivel industrial para degradar el cianuro total.

En el proyecto se utilizó una columna empacada, diseñada en este trabajo, en donde se determinó que la mejor concentración de NaCl para degradar cianuro al 100%, tanto en soluciones sintéticas como en reales, es 0.017 M, a un flujo de 0.8 L/min de ozono. El tiempo de degradación fue de 40 minutos. Además, se realizaron las pruebas correspondientes en un reactor con agitación y sin agitación para comparar la eficiencia de estos equipos contra la columna propuesta. El uso de la columna comparada con un reactor sin agitación, permitió un mayor contacto líquido-gas garantizando la homogeneidad del sistema, favoreciendo la transferencia de ozono a la solución y por ende la cinética para degradar por completo, de forma eficiente, el cianuro libre residual del proceso de lixiviación. Durante todas las pruebas, se monitoreó el potencial óxido reducción (ORP) y pH para evitar la formación de HCN, producto altamente nocivo para la salud humana y el medio ambiente.

Se propuso un mecanismo de reacción del sistema y de forma general se planteó la cinética del proceso global, comprobando a partir de los resultados experimentales, el primer orden de la reacción de oxidación del  $CN^-$  en función de la concentración de cianuro libre.

# Contenido

Resumen.....	ii
Contenido.....	ii
Índice de Tablas.....	ii
Índice de Figuras .....	ii
Capítulo 1. Introducción.....	5
Capítulo 2. Estado del arte .....	6
2.1    Industria minera en México .....	6
2.2    Procesos de extracción de Metales .....	6
2.2.1 Hidrometalurgia .....	7
2.3    Agentes Lixiviantes.....	7
2.3.1 Lixiviación con Cianuro.....	7
2.4    Recuperación del cianuro .....	8
2.5    Efectos adversos de los compuestos cianurados.....	9
2.6    Métodos de descomposición de Cianuro .....	9
2.6.1 Degradación con Sulfato Ferroso .....	10
2.6.2 Ácido Caro (H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub> ) .....	10
2.6.3 INCO .....	11
2.6.4 Peróxido de Hidrógeno .....	12
2.6.5 Cloración Alcalina .....	12
2.6.6 Ozono .....	13
2.7    Generación de Ozono .....	15
2.8    Columnas empacadas .....	17
Capítulo 3. Justificación .....	19
Capítulo 4. Objetivos.....	20
4.1. Hipótesis.....	20
4.2. Objetivo general.....	20
4.3. Objetivos específicos.....	20
Capítulo 5. Procedimiento experimental .....	21
5.1. Muestras .....	22
5.2. Pruebas preliminares .....	22
5.3. Análisis de muestras reales.....	22
5.4. Cálculo de la columna de burbujeo .....	23
5.5. Montaje del experimento .....	24

5.6. Preparación de soluciones sintéticas y pruebas en la columna .....	24
5.7. Pruebas con soluciones reales en la columna .....	25
Capítulo 6. Resultados y discusión .....	26
6.1 Pruebas preliminares .....	26
6.2 Análisis de muestras reales .....	30
6.3 Cálculo de la columna .....	33
6.4. Construcción de diagramas Pourbaix y de distribución de fracciones .....	35
6.5 Soluciones sintéticas, pruebas en la columna y reactor .....	36
6.6 Soluciones reales en la columna y reactor .....	40
6.7 Cinética del sistema .....	44
6.7.1 Mecanismos de reacción .....	45
6.7.2 Modelo cinético .....	46
6.7.3 Modelo general .....	52
6.8 Eficiencia energética .....	55
Capítulo 7. Conclusiones .....	56
Capítulo 8. Referencias bibliográficas .....	57

## Índice de Tablas

Tabla I Métodos de degradación del cianuro .....	10
Tabla II Tratamientos más comunes de la destrucción de cianuro.....	14
Tabla III Métodos de destrucción de ozono.....	17
Tabla IV. Concentraciones de las soluciones a utilizar en las pruebas preliminares .....	22
Tabla V. Concentración de NaCl en las Soluciones sintéticas utilizadas.....	25
Tabla VI. Concentración de metales en la muestra cianurada.....	31
Tabla VII. Resultados del diseño de la columna.....	35
Tabla VIII. Dosificación de NaOH durante la degradación de cianuro en muestras reales.....	43
Tabla IX. Reacciones involucradas en el proceso para degradación de cianuro .....	44
Tabla X. Reacciones principales en el ozonificador y en la columna .....	54

## Índice de Figuras

Figura 2.1 Diagrama simple del proceso INCO .....	12
Figura 2.2 Esquema básico del proceso de Ozonización .....	15
Figura 2.3 Generador dieléctrico de Ozono.....	16
Figura 2.4 Torre empacada.....	18
Figura 5.1 Diagrama de flujo del proceso experimental .....	21
Figura 5.2 Mapa que muestra la ubicación de Pachuca, en la región Comarca Minera, Centro de México .....	22
Figura 5.3 Descripción del procedimiento de valoración de cianuro con nitrato de plata .....	23
Figura 5.4 Diagrama del proceso escala laboratorio .....	24
Figura 5.5 Diagrama del proceso en el reactor con agitador magnético.....	25
Figura 6.1 Monitoreo de las soluciones A(NaCl[0.25M]-NaOH[0.25M]), B(NaCl[1M]-NaOH[0.125M]) y C(NaCl[1M]-NaOH[0.025M]), pH en la parte superior y ORP en la inferior. ....	26
Figura 6.2 Monitoreo de las soluciones D(NaOH[0.25M]) y E(NaCl[1M]-NaOH, hasta alcanzar un pH de 10.5), pH en la parte superior y ORP en la inferior. ....	28
Figura 6.3 Monitoreo de la solución F(NaCl[1M]-Na[0.1M]-NaOH), pH en la parte superior y ORP en la inferior, posterior a t= 60 minutos el suministro de ozono es detenido.. ....	29
Figura 6.4 Diagrama de Pourbaix NaI-O <sub>3</sub> .....	30
Figura 6.5 Muestra antes y después de titular para la determinación de cianuro libre.....	30
Figura 6.6 Diagramas de área de predominio; Ag <sup>+</sup> (parte superior), Cu <sup>+</sup> (en medio), Zn <sup>2+</sup> (parte inferior). ....	32
Figura 6.7 Líneas de caída de presión en función de los parámetros de capacidad y flujo.....	33
Figura 6.8 Esquema general de entradas y salidas de la columna.....	34
Figura 6.9 Diagrama de formación de especies en función del potencial, sistema CN <sup>-</sup> -O <sub>3</sub> -Cl ....	35
Figura 6.10 Diagrama de Pourbaix del CN <sup>-</sup> .....	36
Figura 6.11 Monitoreo del pH de las soluciones sintéticas en sistemas a diferentes concentraciones de NaCl. ....	37
Figura 6.12 Monitoreo de ORP de las soluciones sintéticas expuestas a diferentes concentraciones de NaCl.....	38
Figura 6.13 Monitoreo de las soluciones sintéticas expuestas a diferentes concentraciones de NaCl.....	39
Figura 6.14 Monitoreo del pH de las soluciones reales en distintos sistemas. ....	40
Figura 6.15 Monitoreo de ORP de las soluciones reales expuestas en diferentes sistemas. ....	41
Figura 6.16 Monitoreo de las soluciones reales expuestas a diferentes condiciones .....	42
Figura 6.17 Mecanismo global de reacciones propuesta en el proceso de degradación de cianuro con ozono y cloruro de sodio .....	45
Figura 6.18 Ajuste lineal del comportamiento del proceso de degradación de CN <sup>-</sup> en soluciones sintéticas.....	46
Figura 6.19 Ajuste lineal del comportamiento del proceso de degradación de CN <sup>-</sup> en soluciones sintéticas con NaCl. ....	47
Figura 6.20 Ajuste lineal del comportamiento del proceso de degradación de CN <sup>-</sup> en soluciones reales .....	49

Figura 6.21 Ajuste lineal del comportamiento del proceso de degradación de CN <sup>-</sup> en soluciones reales con NaCl.....	50
Figura 6.22 Degradación de cianuro con el modelo de orden variable, solución sin NaCl (arriba reactor agitado y a bajo columna).....	52
Figura 6.23 Degradación de cianuro con el modelo de orden variable, solución con una concentración de [0.017M] de NaCl.....	53

## Capítulo 1. Introducción

La gran demanda de oro y plata en el planeta genera la extracción desmedida de estos preciados metales. Los efluentes provenientes del proceso de extracción de metales preciosos (oro y plata) contienen cianuro libre (compuesto muy utilizado en el mundo por su bajo costo y alta eficiencia) y complejos solubles con distinta estabilidad, formados a partir de diferentes metales, lo cual hace que su toxicidad sea variable y la dificultad de remoción aumente. La parte económica de las empresas extractoras se ve impactada en la capacidad de la planta y el acceso que tenga para un tratamiento eficiente, de acuerdo a los contaminantes que presente el efluente para cumplir con la legislación vigente. También, hay diferentes sustancias en las aguas de desecho que pueden afectar la eficacia y el costo del tratamiento, debido a que el consumo de los reactivos puede ser substancial.

Los métodos de tratamiento para efluentes cianurados incluyen la oxidación química con soluciones sintéticas tales como: peróxido de hidrógeno, ácido de caro, cloruros, mezclas de dióxido de azufre-aire, ozono, entre otras, capaces de degradar de forma eficaz los iones cianuro.

Los problemas cotidianos a solventar en las compañías mineras son: los consumos de reactivo, el impacto tóxico que generan al reaccionar y producir compuestos más tóxicos, los volúmenes a tratar y el costo de mantenimiento a los equipos o instalaciones destinadas para ese fin, además de los servicios auxiliares requeridos.

En trabajos anteriores (Nava, Uribe, & Elorza, 2008), (Guevara, 2009), (Álvarez, 2005) destacan las ventajas de la oxidación de cianuro con ozono, sobre todo la velocidad de reacción y la ausencia de formación de subproductos tóxicos, características que serán utilizadas en el presente proyecto a través de soluciones sintéticas de cianuro-ozono- cloruro de sodio. Los múltiples estudios realizados del uso del gas ozono para el tratamiento de aguas que contienen cianuro y sus derivados químicos, en soluciones alcalinas (pH superiores a 10) demuestran que el cianuro es rápida y totalmente oxidado por ozono a temperatura ambiental.

Los resultados obtenidos en el presente proyecto permitieron establecer la concentración de NaCl que junto a un flujo constante de ozono degrada cianuro libre de manera más rápida, el uso de la columna como alternativa al tratamiento de efluentes mineros y que la reacción implicada es de orden cero con respecto al cianuro (lo que indica que la variación en la concentración inicial de cianuro no afecta la velocidad de la reacción) y es de pseudo primer orden respecto del gas ozono.

La medición por medio de potencial redox (ORP), es un método efectivo para determinar el final de la reacción entre ozono y cianuro. Por otra parte, también es importante monitorear el pH con el fin de mantener la alcalinidad requerida en el proceso y evitar la formación de ácido cianhídrico.



## Capítulo 2. Estado del arte

### 2.1 Industria minera en México

La minería es una de las actividades más importantes a nivel mundial; en México, durante 2017 los principales estados productores del sector minero han sido: Coahuila, Colima, Michoacán, Durango, Chihuahua, Sonora y Zacatecas (CAMIMEX, 2018).

México tiene el primer lugar como productor de plata en el mundo, el tercero de bismuto, el quinto de plomo, el séptimo de cobre y el noveno de oro (CAMIMEX, 2018).

La minería en México constituye una de las actividades con mayor tradición, practicada desde la época prehispánica; es reconocida en la historia como un factor de avance y desarrollo económico para el país.

En la segunda mitad del siglo XIX hubo un auge en la minería en la zona norte del país debido al descubrimiento del oro californiano. Gracias a la fiebre del oro hubo un florecimiento del comercio local en la zona norte de México. Esto no sólo ayudó al crecimiento de la industria minera, las rutas comerciales de diferentes productos se reactivaron y provocaron intercambios comerciales a diferentes partes del mundo.

La industria minera mexicana en el siglo XX tiene tres momentos históricos de relevancia: el porfiriato, etapa de máximo esplendor debido a que en este periodo se inició el uso de la energía eléctrica para las labores mineras; la revolución de 1910 y la constitución de 1917, donde se establecieron los lineamientos jurídicos para la orientación y desarrollo de la minería en el siglo XX (López & Rivas, 2015).

### 2.2 Procesos de extracción de Metales

El proceso de extracción de metales consiste en separar, extraer y recuperar los diversos metales preciosos contenidos en las diferentes menas. La primera parte del proceso concierne al tratamiento de minerales mediante procesos físicos, que involucra a las etapas de conminución, concentración de minerales, separación líquido-sólido y operaciones anexas como el transporte de la pulpa. Posteriormente se llevan a cabo los procesos químicos que se relacionan con la lixiviación de minerales y finalmente, la obtención de metales puros. Este proyecto se enfoca en los desechos líquidos o mezclas sólido-líquido provenientes de la sección de lixiviación de minerales.

Además de los tratamientos hidrometalúrgicos, si la proporción del metal de interés es lo suficientemente elevada, es posible tratarlo por vía seca en un conjunto de técnicas conocido como pirometalurgia, tema fuera del alcance de la presente tesis.

### **2.2.1 Hidrometalurgia**

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales, utilizando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas. Consiste en la disolución de valores metálicos a través de reacciones de óxido-reducción y complejación; es decir, los iones metálicos son separados de la matriz mineral, formando complejos estables dentro de la solución, para su posterior recuperación por otros métodos físicos o químicos (Andrews, 2009).

Una de las principales etapas de la hidrometalurgia es la lixiviación, en la cual se extrae un soluto a partir de un sólido (mineral) mediante el uso de un solvente líquido que contiene por lo menos un agente lixivante. Ambas fases se encuentran en contacto íntimo y el soluto puede disolverse desde el sólido a la fase líquida, lo que genera la separación de los componentes originales del mineral (Sheng, 2007).

Los procesos hidrometalúrgicos para el tratamiento de oro y plata han incluido diferentes tecnologías, siendo más rentable la cianuración; sin embargo, hay una continua búsqueda de agentes complejantes alternativos al cianuro, debido principalmente a los bajos porcentajes de disolución obtenidos en minerales refractarios y de baja ley, así como al alto impacto ambiental que presenta el cianuro.

## **2.3 Agentes Lixivantes**

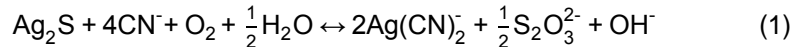
Los agentes lixivantes comúnmente utilizados para la extracción de oro y plata son el cianuro, haluros, tiourea, tiosulfato, entre otros. En el presente trabajo sólo se describe brevemente el proceso con cianuro por ser el agente de interés para el proyecto debido a que prácticamente toda la capacidad industrial instalada trabaja con este compuesto, gracias a su alta eficiencia. Esto implica la generación de volúmenes considerables de desechos potencialmente tóxicos.

### **2.3.1 Lixiviación con Cianuro**

La cianuración consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral en una solución alcalina de cianuro. A pesar de los problemas ambientales que presenta el uso del cianuro y de la gran cantidad de investigaciones sobre otros procesos de disolución menos contaminantes, éste se sigue utilizando ampliamente debido a su gran eficiencia y costos relativamente bajos (Hilson, 2005). Luna y Lapidus (2000) estudiaron la cinética de la extracción de plata a partir de sulfuro de plata en

el proceso de cianuración; las autoras concluyeron que las reacciones de óxido-reducción y complejación se llevan a cabo simultáneamente.

El análisis químico es fundamental para el control y seguimiento del proceso de obtención del oro y la plata por cianuración. Por un lado, desde el punto de vista de operación de la planta de cianuración, consumo de reactivos y eficiencia del proceso; y, por el otro, desde el punto de vista ambiental, toxicología y daños al medio ambiente. El proceso se representa en la siguiente reacción:



La Ecuación 1 muestra que la cantidad estequiométrica de cianuro requerida en el proceso es dos veces más que la plata. A continuación, se enumeran las desventajas que tiene el proceso de cianuración (Hilson, 2005):

1. La cinética de la reacción es lenta.
2. Generación de desechos altamente tóxicos.
3. El consumo de cianuro es aún mayor cuando existen diferentes especies que son cianicidas, por ejemplo, cobre o hierro entre otros.

De acuerdo al gran consumo de reactivos utilizados en el proceso y los residuos que éste genera, el tratamiento de efluentes contaminados se vuelve parte esencial en la economía del sector minero, por lo que la búsqueda de alternativas de bajo costo que garanticen la preservación y convivencia de este método a nivel industrial es imprescindible.

## 2.4 Recuperación del cianuro

De acuerdo con autoridades ambientales sudamericanas (Ambiente, 2013), la recuperación trata de optimizar la economía del proceso debido a que es parte de la rutina de operación de la planta. Este objetivo coincide con la minimización del impacto de cianuro sobre el medio ambiente optimizando el consumo del mismo.

El principal proceso de recuperación de cianuro es mediante ácido sulfúrico (AVR), método que presenta altos porcentajes de extracción y recirculación de reactivo, disminuyendo costos de operación; sin embargo, el uso de este proceso es altamente tóxico cuando es liberado a la atmósfera por la generación de ácido cianhídrico (alta volatilidad). El uso de esta alternativa se torna complicado ya que implica un riesgo elevado para el ambiente y la salud de personas implicadas en el manejo, transporte y almacenamiento de los reactivos dejando como alternativa principal la degradación del cianuro in-situ.

## 2.5 Efectos adversos de los compuestos cianurados

Los compuestos cianurados son considerados un veneno de acción rápida, capaz de matar a una persona en cuestión de minutos si está expuesta a una dosis suficientemente elevada por inhalación ( $LD_{50}$  del  $CN^-$  es de 3 mg/kg), ingestión o absorción a través de la piel. El cianuro impide a las células utilizar el oxígeno, lo cual causa hipoxia de los tejidos y “cianosis” (decoloración azulada de la piel). El sistema respiratorio deja de nutrir a las células con oxígeno, un estado que, si no se trata, causa respiración rápida y profunda seguida por convulsiones, pérdida del conocimiento y asfixia. La forma más tóxica del cianuro es el HCN gaseoso.

El cianuro no solo afecta a los seres humanos, también ataca a receptores ecológicos o ambientales: mamíferos, reptiles, anfibios, aves (especialmente las aves silvestres migratorias), peces y otros integrantes de la vida acuática.

Por lo anterior, es importante regular y controlar de forma contundente la producción de estos compuestos, minimizando su uso o implementando mejores alternativas para su degradación. La norma mexicana NOM-155-SEMARNAT-2007, que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata, menciona que el nivel de complejos débiles de cianuro asociados a los metales (WAD-CN) en el efluente de agua lavada y/o tratada sean menores a 0.2 mg/L y que las soluciones con cianuro deben mantenerse en un valor de pH de 10.5 o superior, para controlar la formación de ácido cianhídrico en niveles aceptables y evitar la creación de impactos ambientales significativos derivados de la toxicidad del compuesto; mientras que el decreto supremo N° 010-2010-MINAM01 en Perú establece el límite máximo permisible para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas (Cianuro total 1 mg/L).

## 2.6 Métodos de descomposición de Cianuro

La descomposición del cianuro es la transformación del ion cianuro libre y simple, en especies menos tóxicas como complejos cianatos o carbonatos dependiendo del tratamiento utilizado.

En general estos tratamientos se pueden clasificar de acuerdo a la Tabla I.

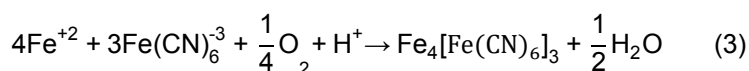
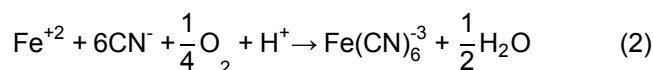
**Tabla I.** Métodos de degradación del cianuro

	<b>Método</b>	<b>Técnicas</b>
1	Físico	Dilución, uso de membranas y destilación.
2	Adsorción	Con minerales, carbón activado y resinas.
3	Formación de complejos	Acidificación, volatilización, adición de metal, flotación y extracción con solvente.
4	Oxidación	Bio-oxidación, catalítica, electrólisis, química, fotólisis.

La oxidación química es de las más aplicadas actualmente, debido a que se utilizan distintas sustancias oxidantes como el peróxido de hidrogeno, ozono, cloro, entre otros.

### 2.6.1 Degradación con Sulfato Ferroso

Este proceso transforma el cianuro libre a ferrocianuro y ferricianuro en un intervalo de pH entre 7.5-10; estos iones compuestos poseen baja toxicidad al ambiente debido a su alta estabilidad. Las reacciones correspondientes son las siguientes (Burbano, 2010):



En un trabajo previo (Mamani, 2014), se menciona que el complejo de cianuro ferroso es tan estable que no se presenta en ningún ensayo cualitativo corriente para los iones ferroso o cianuro libre.

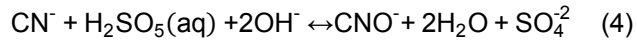
Las reacciones (2) y (3) son complejas y forman soluciones coloidales de color azul, lo cual implicaría un mayor control e inversión para el tratamiento de estos compuestos, además los ferrocianuros son termodinámicamente inestables al estar en contacto directo con la luz solar condición a la que son vulnerables.

### 2.6.2 Ácido Caro ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ )

El ácido de caro es una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_5$  producido a partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , requiere de una base para poder mantener un pH de operación deseado (Intervalo: 9-9.5).

Comparado con otros oxidantes, el ácido caro tiene una elevada velocidad de oxidación, no requiere adición de catalizadores y es muy eficaz, tanto en las soluciones claras como en fangos. El cianato

se hidroliza espontáneamente generando carbonato y amonio. Uno de los inconvenientes de este método es la utilización de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para mantener el pH deseado ya que ocasiona incrustaciones y requiere de un mayor costo para tratar el efluente. El proceso de oxidación es el siguiente:



Donde M es el metal asociado y en este ejemplo se le asigna un estado de oxidación  $2^+$ . Otra desventaja de este reactivo es que su residuo se descompone en ácido sulfúrico, componente de alto riesgo a la salud y el ambiente.

### 2.6.3 INCO

Este proceso de oxidación es una versión particular desarrollada y patentada por la INCO (International Nickel Company), aplicada en varias operaciones mineras siendo el método más usado en los Estados Unidos de Norteamérica; fundamentado en la inyección de una mezcla de dióxido de azufre y aire en el tanque de detoxificación, la cual rápidamente oxida el cianuro libre y el cianuro disociable en ácido débil presente en la solución acuosa, utilizando como catalizador iones de cobre (II).

(6)

El pH óptimo para el proceso es de 9.5 para evitar la aparición de cianuro de hidrogeno (HCN). El dióxido de azufre se suele inyectar en fase líquida o gaseosa (por ejemplo, con la combustión de azufre puro) a efluentes que contienen más de 200 mg/L de cianuro total.

El principal inconveniente del proceso es la introducción en el sistema de grandes cantidades de iones sulfato, incrementando considerablemente la concentración de sales disueltas. Además, el proceso es muy sensible a diversos parámetros como el pH, la concentración de metales en solución (hierro, cobre), la viscosidad y la transferencia de oxígeno.

Los efluentes resultantes de este proceso continúan con una concentración elevada de subproductos (cianatos, tiocianatos, sulfatos, amonio, nitrato y cobre) que los hacen tóxicos para los organismos vivos.

La oxidación INCO forma volúmenes considerables de lodos ricos en sulfato de calcio que encarecen el proceso debido a las incrustaciones que ocasionan en las tuberías; por otro lado, hay un incremento en los sólidos disueltos y el tratamiento de los efluentes utilizados. En la Figura 2.1 se observa de manera general el proceso donde el efluente cianurado es mezclado con el cobre en primera instancia, para después pasar a un segundo mezclador con agua-cal (Hidróxido de calcio).

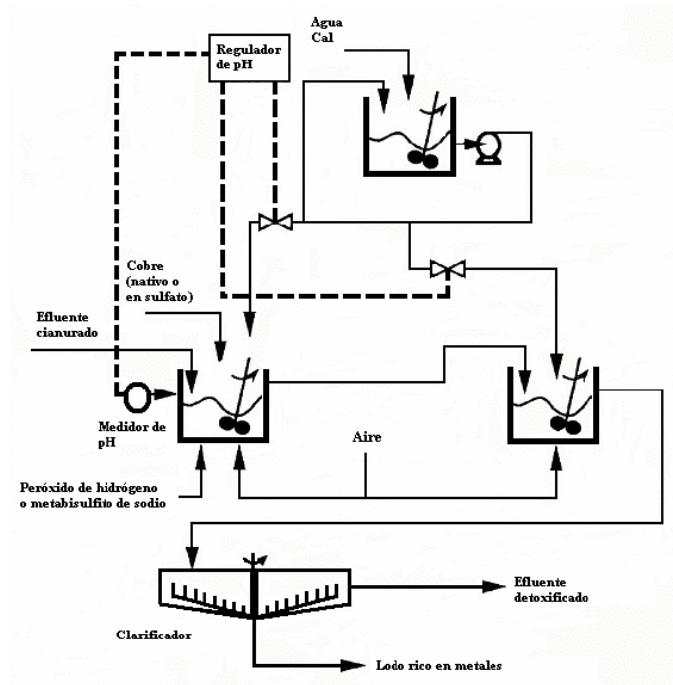


Figura 2.1. Diagrama simple del proceso INCO (Álvarez, 2005)

#### 2.6.4 Peróxido de Hidrógeno

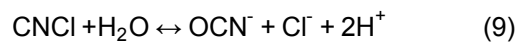
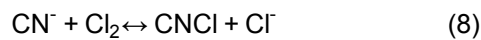
Todo el proceso se realiza en tanques abiertos y la reacción es homogénea; sin embargo, la agitación es necesaria para realizar una buena mezcla del oxidante con el efluente y evitar la acumulación de otras especies precipitados (cobre y zinc principalmente) en los tanques de reacción (Gómez, 2012.).



La lentitud de la reacción en ausencia de iones Cu es incluso mayor que la que tendría usando métodos fotoquímicos, ácido caro o hipoclorito por lo que este método perdería eficiencia y se encarecería.

#### 2.6.5 Cloración Alcalina

La cloración alcalina es un proceso químico de oxidación y destrucción de cianuros en condiciones de pH por debajo de 11 (Álvarez, 2005). Las condiciones de la transformación de cianuros a cianatos se muestran en las reacciones 8 y 9.

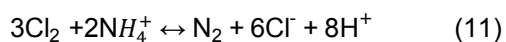


Se eliminan cantidades de cianuro hasta niveles muy pequeños, pero resulta costoso debido al elevado consumo de reactivos que es de 3 a 8 g de Cl<sub>2</sub> por gramo de CN<sup>-</sup> oxidado. El proceso tiene lugar en dos pasos; en el primero, el cianuro se convierte en cloruro cianógeno (CNCl) y en el paso posterior, el cloruro de cianógeno se hidroliza formando cianato (reacción 9).

Con un ligero exceso de cloro, el cianato es posteriormente hidrolizado a amonio de acuerdo a la ecuación (10):



Con un exceso de cloro, se llega al punto en el que todo el amonio es oxidado a nitrógeno gas. (reacción 11). El inconveniente de este método es que se consiguen eliminar solo pequeñas cantidades de cianuro de hierro, lo cual significa tratar el restante ya que es susceptible a reaccionar con el agente oxidante, lo que implica un mayor consumo de reactivo y un serio impacto en la economía del proceso.



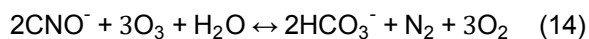
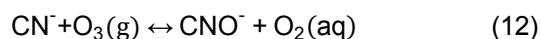
El uso de reactivos en exceso para garantizar la destrucción de subproductos tóxicos ocasiona un incremento en el costo de la implementación de esta alternativa.

### 2.6.6 Ozono

El tratamiento de cianuro con ozono ha sido un método que presenta ventajas para la destrucción completa de cianuros, cianatos y tiocianatos contenidos en una solución (Álvarez, 2005). Este tratamiento requiere de un bajo costo de mantenimiento de equipos, así como la ausencia de transporte, almacenamiento o manejo de reactivos químicos, así como de producción de residuos químicos tóxicos.

La información de la cinética y los mecanismos de reacción de oxidación que se llevan a cabo es poco clara y esto ha limitado su aplicación. Una de las etapas importantes para este proceso es el control del pH durante todo el proceso, debido a que la generación de los iones hidronio pueden descomponer al ozono lo cual disminuye la destrucción del cianuro (Gómez, 2012.).

A continuación, se muestran las reacciones que se llevan a cabo según Gómez y colaboradores (Gómez, 2012):





Una de las ventajas más importantes de este método es la poca inversión para su generación ya que se forma a partir de aire, lo cual implica una inversión menor comparativamente a la de cualquiera de los métodos expuestos y el bajo impacto de subproductos. Desde el punto de vista teórico, la vuelve una opción atractiva para la remoción de cianuro, ya que es directa y no requiere de tratamientos secundarios al efluente. Sin embargo, se debe considerar que el proceso de ozonización es poco eficiente por su baja solubilidad en agua. Debido a lo anterior es necesario continuar investigando con mayor profundidad sobre métodos de generación más económicos, alcance que claramente escapa al presente trabajo (Carrillo, 2000)

En la Tabla II se muestra un resumen las ventajas y desventajas de los tratamientos expuestos anteriormente.

**Tabla II.** Tratamientos más comunes de la destrucción de cianuro.

Tratamiento	Cantidad de reactivo por g de Cianuro-Teórico	Cantidad de reactivo por g de Cianuro-Práctico	Ventajas	Desventajas	Referencia
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	1.31	2-8	No contaminante Oxidante eficaz y de fácil manejo	Lentitud en el proceso en ausencia de iones de Cu (II), lo cual requiere mayor dosificación de reactivo.	(Carranza & Zambrano, 2014) (Gómez, 2012.)
<b>Ácido Caro</b>	5.7	No informado	Eliminación de iones metálicos que pueden estar en el efluente en la precipitación.  No requiere de catalizadores	Requiere de la presencia de un álcali que debe ser adicionado al mismo tiempo, elevando consumo de reactivos.	(Álvarez, 2005) (Gaviria & Meza, 2006) (Gómez, 2012.)
<b>INCO</b>	2.46	3-4	Oxidación rápida de cianuro libre, utilizando el ion cobre encontrado en la solución como un catalizador	Elevadas concentraciones de sub-productos tóxicos, incremento en la concentración de sales disueltas. Sensible a cambios de pH.	(Álvarez, 2005) (Gómez, 2012.)
<b>Sulfato ferroso</b>	-----	12	Bajo costo de operación, fácil control de dosificación y manipulación.	Formación de gran cantidad de lodos. El ferrocianuro se descompone en cianuro	(Burbano, 2010.) (Mamani, 2014)

				libre en presencia de luz solar.	
<b>Cloración alcalina</b>	2.73	3-8	Fácil control de dosificación y manipulación.	A altas concentraciones de cianuro la reacción es exotérmica produciendo combinaciones gaseosas tóxicas.	(Burbano, 2010.) (Gómez, 2012.)
<b>Ozono</b>	1.85	3-6	Adicionalmente el ozono oxida fenoles y cromóforos y los transforma en sustancias no tóxicas e incoloras.	Requiere de medidas de seguridad estrictas para almacenamiento de ozono en grandes cantidades.	(Álvarez, 2005) (Nava, Uribe, & Elorza, 2008)

## 2.7 Generación de Ozono

Los sistemas de ozonización tienen cinco elementos básicos, que son los siguientes: la unidad de secado de gas (también puede ser aire u oxígeno puro); el generador de ozono, fuente de energía eléctrica, contactor y la unidad de eliminación del gas sobrante (ver Figura 2.2).

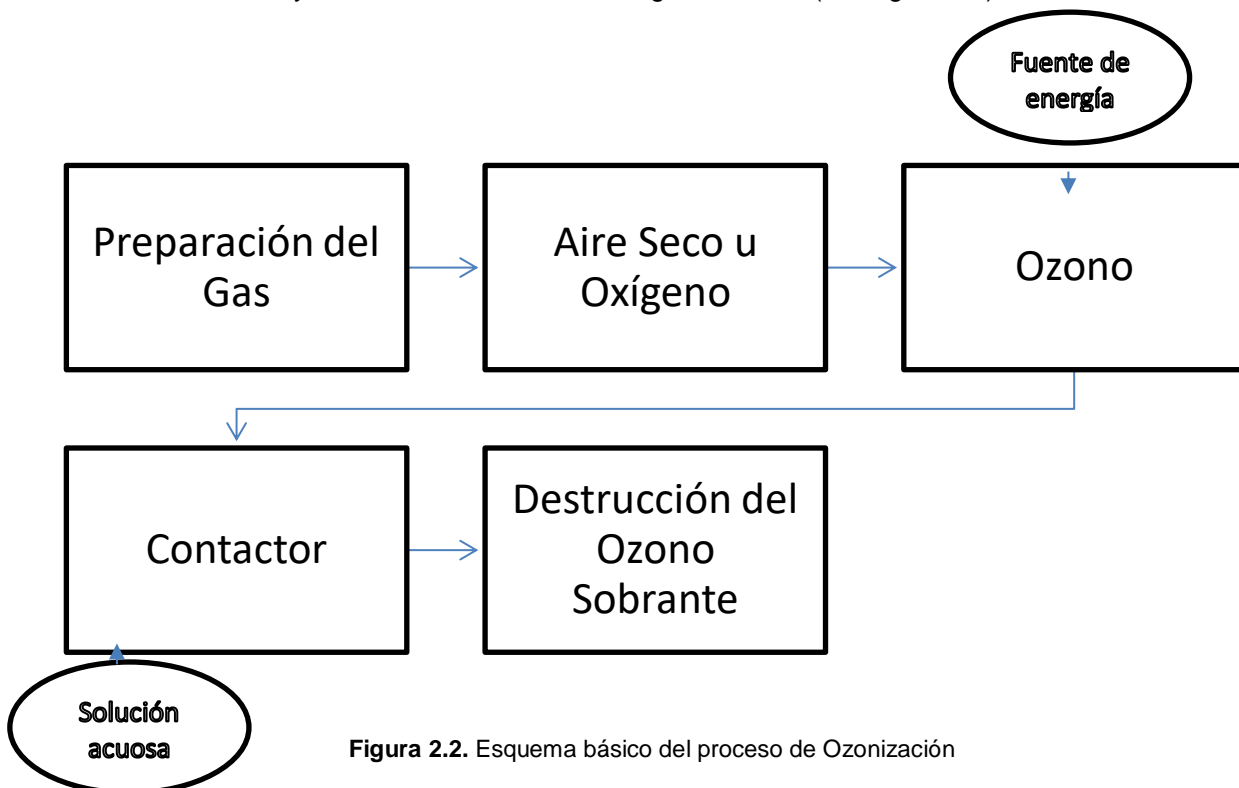
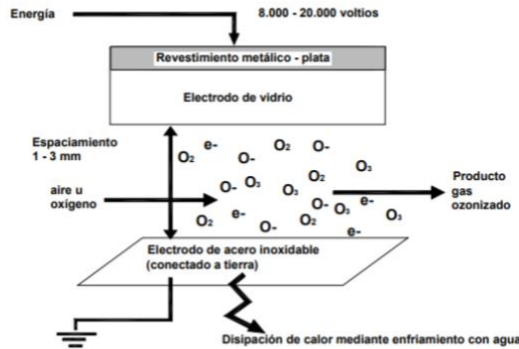


Figura 2.2. Esquema básico del proceso de Ozonización

El dispositivo encargado de la preparación de gas tiene como propósito secar y enfriar el gas que contiene oxígeno, al usar aire se debe secar hasta un punto de condensación con el objetivo de maximizar el rendimiento del ozono y disminuir la formación de  $\text{NO}_x$ , evitando la acelerada corrosión de los electrodos. También pueden utilizar desecantes químicos en lugar de refrigeración.

Los sistemas generadores de ozono para el tratamiento de efluentes son in-situ y la mayoría lo hacen por medio de una descarga de corona producida por dos dieléctricos, a través de las cuales circula oxígeno seco (Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Generador dieléctrico de Ozono (Martínez, 2007).

Los generadores de ozono comerciales son del tipo de tubo, placa de Otto y placa de Lowther. El diseño de placa de Otto, trabaja a presión atmosférica o negativa y tiene la ventaja de que puede funcionar hasta puntos de condensación de  $-30^\circ\text{C}$  sin sufrir daños significativos, pero se está dejando de usar porque es el menos eficaz.

El dispositivo de placa de Lowther se enfría con aire, puede usar aire atmosférico u oxígeno puro, requiere menos energía en comparación con los otros dos.

El tipo de tubo horizontal, un dispositivo enfriado por agua, se emplea más para fines industriales y grandes plantas de tratamiento de agua, pero se han desarrollado varios tipos más pequeños para plantas de tratamiento de menor capacidad.

Para el suministro de energía para estos sistemas, se emplean las fuentes de energía eléctrica de baja frecuencia (50 a 60 Hz) y alta tensión ( $> 20.000$  voltios) son las más comunes.

Los sistemas de ozonización utilizan contactores para transferir el ozono generado en la fase gaseosa al agua o solución que se va a tratar. Las aplicaciones se pueden clasificar como de reacciones rápidas: inactivación de microorganismos, oxidación de hierro, magnesio y sulfuros, y mejoramiento de la floculación; reacciones lentas: la oxidación de sustancias más recalcitrantes, plaguicidas, sustancias orgánicas volátiles y otras sustancias orgánicas complejas que por razones cinéticas tienden a requerir tiempos de reacción más largos.

A pesar de una posible recirculación de la fase gas, generalmente quedará ozono (sobrante), que debe ser destruido o diluido lo suficiente para evitar accidentes (Intoxicaciones, envenenamientos o hipoxia). Algunos autores (Roca, 2015) indican que existen tres métodos para destruir el ozono sobrante: 1) descomposición térmica mediante la elevación de la temperatura a más de  $300^\circ\text{C}$ ; 2)

descomposición catalítica por pasaje a través de metales u óxidos de metal, y 3) descomposición fotoquímica. En la Tabla III se plasman las ventajas y desventajas de cada método.

**Tabla III.** Métodos para la destrucción de ozono (Roca, 2015).

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Descomposición térmica	Aumenta la velocidad de descomposición de ozono.	Reacción lenta a temperaturas menores a 250°C. Costo energético elevado.
Descomposición catalítica	La reacción es rápida, conversiones elevadas a temperaturas inferiores a las necesarias sin catalizador. La separación del catalizador y los productos es sencilla.	Uso de reactivos y consideraciones de riesgo por almacenamiento.
Descomposición fotoquímica	Productos no contaminantes (oxígeno molecular y atómico).	Alto costo

De acuerdo a la Tabla III, para el desarrollo del presente estudio con la finalidad de degradar el ozono en la salida de la columna, se propone la descomposición catalítica.

En trabajos previos (Oyama, 2000) se menciona que los materiales más utilizados para la descomposición de ozono en fase gas tienen como fase activa metales nobles como Pt, Rh o Pd u óxidos de metales como Mn, Co, Cu, Fe, Ni o Ag, siendo el de mayor actividad y un costo bajo el MnO<sub>2</sub>.

De acuerdo a la revisión del estado del arte de la presente investigación, se requiere reforzar con datos experimentales y potenciar la línea de investigación para ampliar la visión hacia nuevas técnicas a partir de soluciones representativas (sintéticas) donde se mezclen reactivos con ozono con el fin de elevar la eficiencia en la oxidación de cianuro proveniente del proceso de lixiviación.

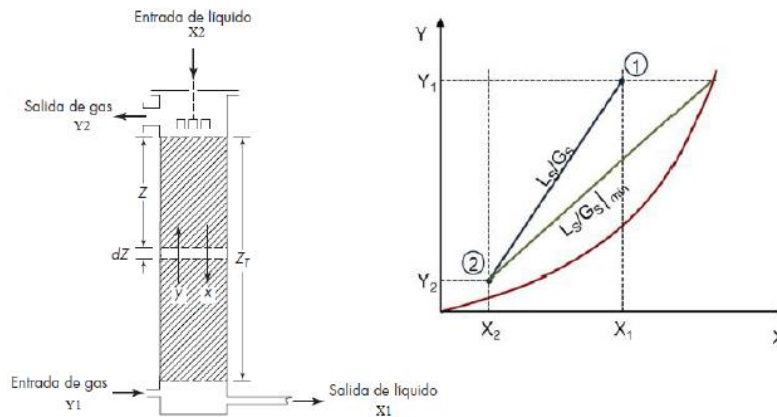
## 2.8 Columnas empacadas

Las columnas empacadas son utilizadas para un mayor y continuo contacto entre una corriente líquida y una gaseosa a contracorriente principalmente. De forma básica son carcasas cilíndricas con cavidades tubulares de entrada y salida para ambos flujos. Las columnas con acomodo vertical contienen un relleno de materiales como cerámica, vidrio o plástico, que poseen una gran superficie específica cuya función principal es aumentar el área de contacto (interfaz) y facilitar el proceso de transferencia de masa de un componente entre la fase gas y la fase líquida. El líquido se distribuye y por efecto de gravedad desciende con la corriente ascendente de gas a través del relleno. El continuo contacto entre las dos fases producido en este equipo ha convertido a las columnas

empacadas en uno de los más representativos en las operaciones de separación, en las que uno o varios componentes de una mezcla gaseosa se disuelven en un disolvente (líquido) con el objetivo de recuperar especies de interés.

Por ende en la torre de relleno se da una transferencia de masa de una corriente a otra, lo que implica la consideración de diversos factores, tanto de la corriente gaseosa como de la líquida, así como las ecuaciones básicas de diseño, con el fin de observar qué características son las que afectan al mismo, y poder llevar a cabo el escalado de forma precisa.

Existe una variedad de equipos que permiten la absorción de un gas en un líquido, y se utilizan en función de la naturaleza de los fluidos que intervengan, de acuerdo a si es la fase líquida o la gaseosa la que opone mayor resistencia a la transferencia de masa, así como a la solubilidad del gas en el absorbente. En cuanto a la elección del disolvente deben tenerse en cuenta varios puntos, tanto técnicos como económicos. En general un buen disolvente deberá satisfacer: bajo costo, alta solubilidad del gas, no corrosivo o volátil, poco viscoso, fácilmente regenerable y que no sea tóxico; debido a ello el agua es el disolvente más ampliamente utilizado. A demás en la realidad también afectarán otros factores de diseño o proceso en el equipo de contacto, como pueden ser el ensuciamiento y pérdida de carga, pero que son difíciles de tener en cuenta en el diseño inicial. En la figura 2.5 se observa el esquema básico de una torre de relleno así como la curva de operación.



**Figura 2.4** Torre empacada (izq.) y gráfica que muestra la relación de caudales másicos de líquido ( $L_s$ ) y gas ( $G_s$ ) exentos y la curva de equilibrio y la de operación (der.) (McCabe L. W., 2007).

Las columnas empacadas son muy utilizadas para la eliminación de contaminantes presentes en fase gaseosa por el aumento en el área de contacto, lo que favorece la transferencia de masa y reduce los tiempos de residencia.

### Capítulo 3. Justificación

Los residuos provenientes de la extracción de plata después de la etapa de filtración y clarificación contienen cianuro libre, ion que genera complejos solubles poco estables con características tóxicas a la salud y al medio ambiente, por lo que es necesario el desarrollo de un tratamiento costeable y eficaz para su eliminación.

El análisis de la cantidad de cianuro degradado es difícil debido a que el tratamiento de efluentes contaminados por el proceso de cianuración es complejo por diversos factores: heterogeneidad de la solución (reacción con diversos metales), grandes volúmenes a tratar y condiciones económicas o de ubicación de la planta productiva.

En el presente proyecto se desarrollará, a escala laboratorio, la oxidación de cianuro presente en soluciones sintéticas y reales (filtradas, es decir en fase líquida), utilizando ozono en presencia de cloruro de sodio como alternativa a tratamientos utilizados en las instalaciones de la Minera Real del Monte y Pachuca (Hidalgo, México). Con esto se busca disminuir el impacto económico y ambiental, sustituyendo reactivos empleados por otros métodos que incrementan los costos de mantenimiento y operación.

El ozono requiere de bajos costos de operación, no produce residuos tóxicos y posee un elevado potencial oxidante para la destrucción de compuestos cianurados (potencial de oxidación=2.07 V)

La obtención de resultados experimentales en este trabajo reforzará conocimientos a la línea de investigación y ampliará la visión hacia nuevas técnicas en busca del avance tecnológico para la disminución de contaminantes producidos por la industria minera.

## **Capítulo 4. Objetivos**

### **4.1. Hipótesis**

La degradación de cianuro proveniente del proceso de lixiviación de plata puede ser realizada de forma eficiente a través del tratamiento con la mezcla ozono-cloruro de sodio.

### **4.2. Objetivo general**

Determinar la eficiencia de oxidación del cianuro presente en soluciones residuales de lixiviación, mediante el uso de ozono y cloruro de sodio.

### **4.3. Objetivos específicos**

Establecer la concentración de cloruro de sodio para la oxidación total de cianuro libre en soluciones sintéticas.

Validar la concentración de cloruro de sodio determinado en la oxidación total de cianuro presente en soluciones reales que contiene otros complejos de cianuro.

Comparar la eficiencia del uso de ozono para la oxidación de cianuro en función del sistema de generación de ozono utilizado.

## Capítulo 5. Procedimiento experimental

En este capítulo se describe el procedimiento experimental que se llevó a cabo en el presente proyecto, como se muestra en la Figura 5.1.

- Análisis químico de las muestras reales
- Diseño de columna de burbujeo
- Montaje experimental de la columna y el sistema de bombeo de la solución
- Preparación de solución sintética y pruebas en la columna
- Pruebas con soluciones reales en la columna

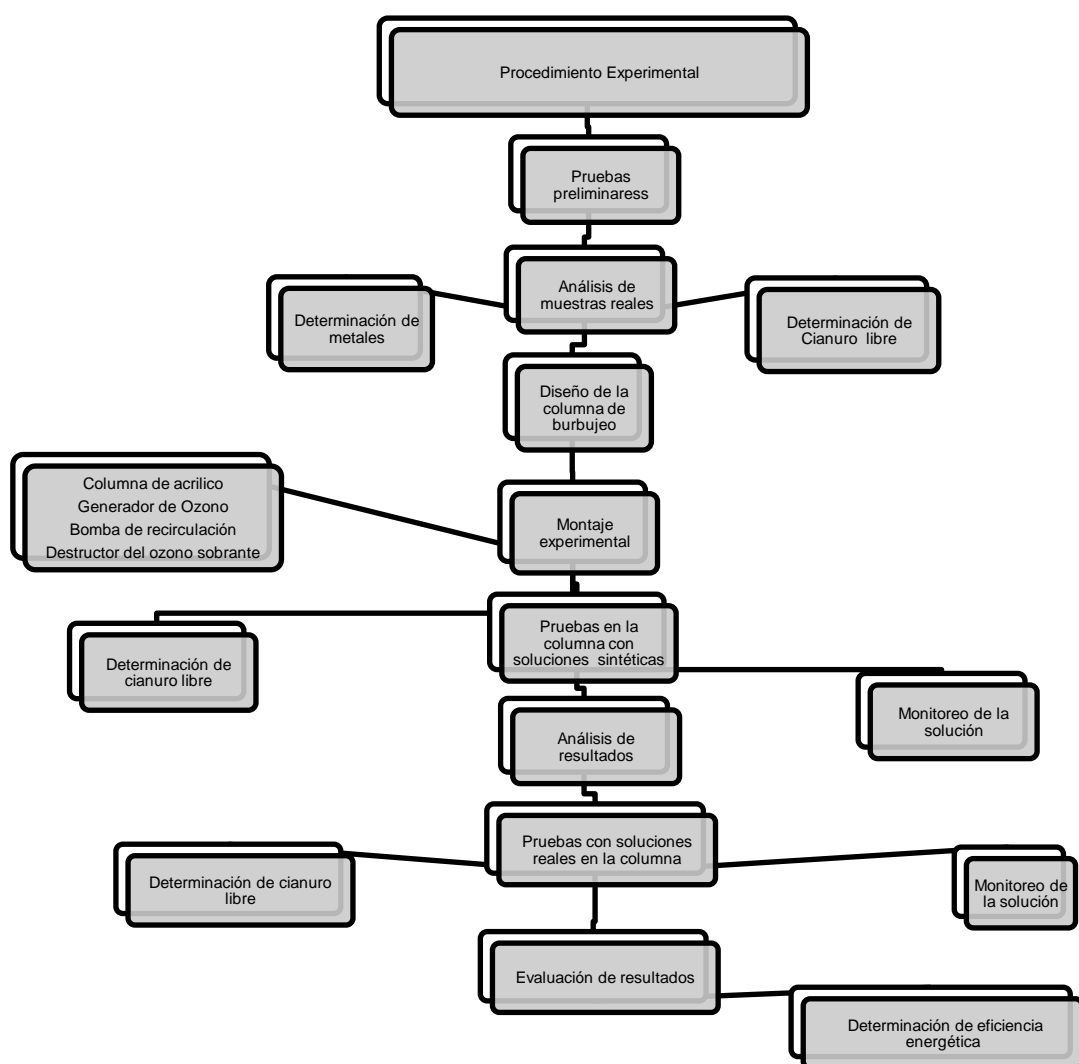
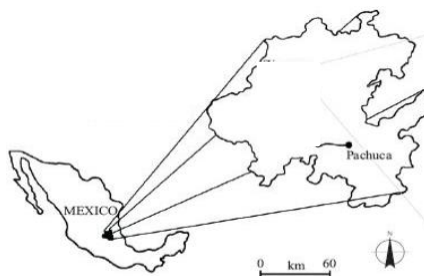


Figura 5.1 Diagrama de flujo del procedimiento



## 5.1. Muestras

Las muestras procedentes de los desechos del proceso de cianuración fueron proporcionadas por la Compañía Minera Real del Monte y Pachuca, S.A., ubicada en el municipio de Pachuca de Soto, Hidalgo. El lugar se muestra en el mapa de la Figura 5.2.



**Figura 5.2** Mapa que muestra la ubicación de Pachuca, en la región Comarca Minera, Centro de México.

## 5.2. Pruebas preliminares

Las pruebas preliminares se llevaron a cabo con la finalidad de monitorear los parámetros de pH y ORP (Oxidation Reduction Potential) en la solución en presencia de ozono. Las soluciones acuosas utilizadas fueron las siguientes: cloruro de sodio (NaCl) a distintas concentraciones, mezcla NaCl-NaI y NaCl-NaOH ya que tiene un comportamiento similar al NaCl para oxidar especies, de acuerdo con la Tabla IV.

**Tabla IV.** Concentraciones de las soluciones utilizadas en las pruebas preliminares

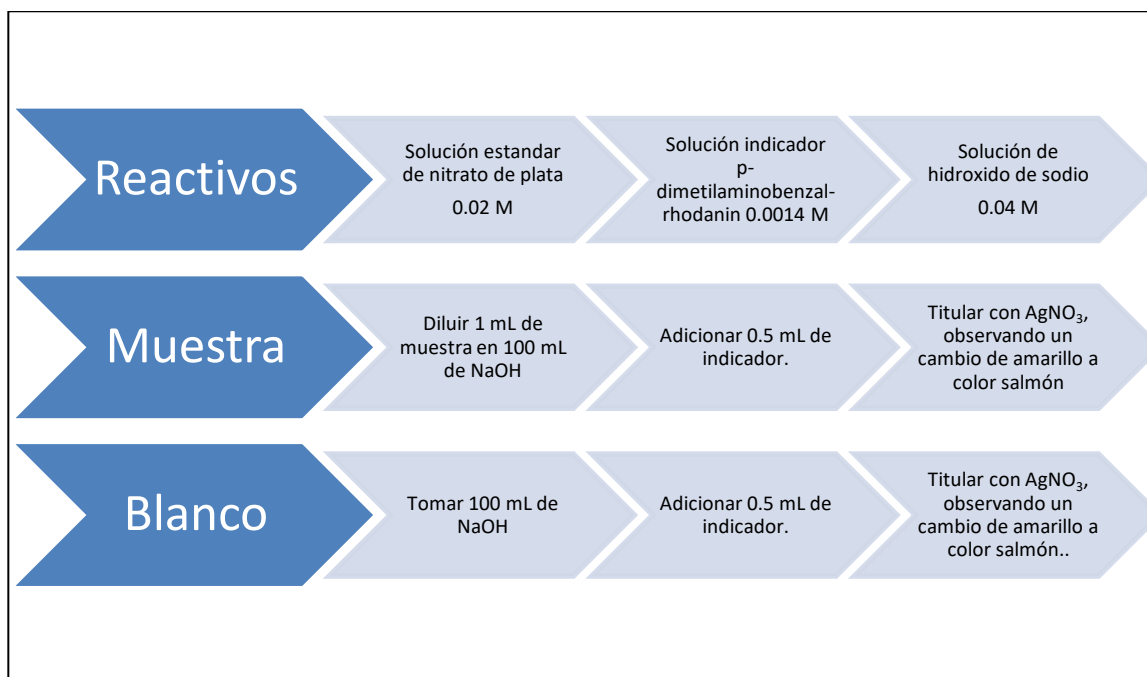
Nombre de la solución	NaCl [M]	NaOH [M]
A	0.25	0.25
B	1	0.125
C	1	0.025
D	-----	Hasta alcanzar pH=10.5
E	1	Hasta alcanzar pH=10.5
F	1	Hasta alcanzar pH=10.5 *[NaI]=0.1

Es importante mencionar que estas pruebas se llevaron a cabo para observar el comportamiento de las soluciones sintéticas y así evitar la formación de HCN por el cambio de pH en las pruebas con muestras residuales con CN<sup>-</sup>.

## 5.3. Análisis de muestras reales

Las soluciones proporcionadas por la Compañía Minera Real del Monte y Pachuca, fueron analizadas de dos formas: determinación de metales por absorción atómica y cianuro libre bajo el

método normalizado ASTM -4500-CN-D Valoración con  $\text{AgNO}_3$  para formar el complejo soluble  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  de acuerdo al procedimiento esquematizado en la Figura 5.3. Estas actividades se llevaron a cabo en el laboratorio de Hidrometalurgia (T-253), ubicado en el edificio T de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa.



**Figura 5.3.** Descripción del procedimiento de valoración de cianuro con nitrato de plata.

Para el cálculo de cianuro libre se utilizó la siguiente expresión:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{Cianuro} = \frac{(a - b) * 1000}{\text{mL de muestra original}} * \frac{250}{\text{mL de porción usada}} \quad (16)$$

Donde:

a = mL utilizados de  $\text{AgNO}_3$  en la muestra

b= mL utilizados de  $\text{AgNO}_3$  en el blanco

#### 5.4. Cálculo de la columna de burbujeo

Se llevaron a a cabo los experimentos a temperatura ambiente, presión atmosférica y pH inicial de 10.5, para evitar la formación de HCN (Mamani, 2014). El cálculo de las dimensiones de la columna fue evaluado en función del flujo y de acuerdo con Geankopolis (Geankopolis, 1998).

## 5.5. Montaje del experimento

El montaje experimental de la columna se representa en la Figura 5.4.

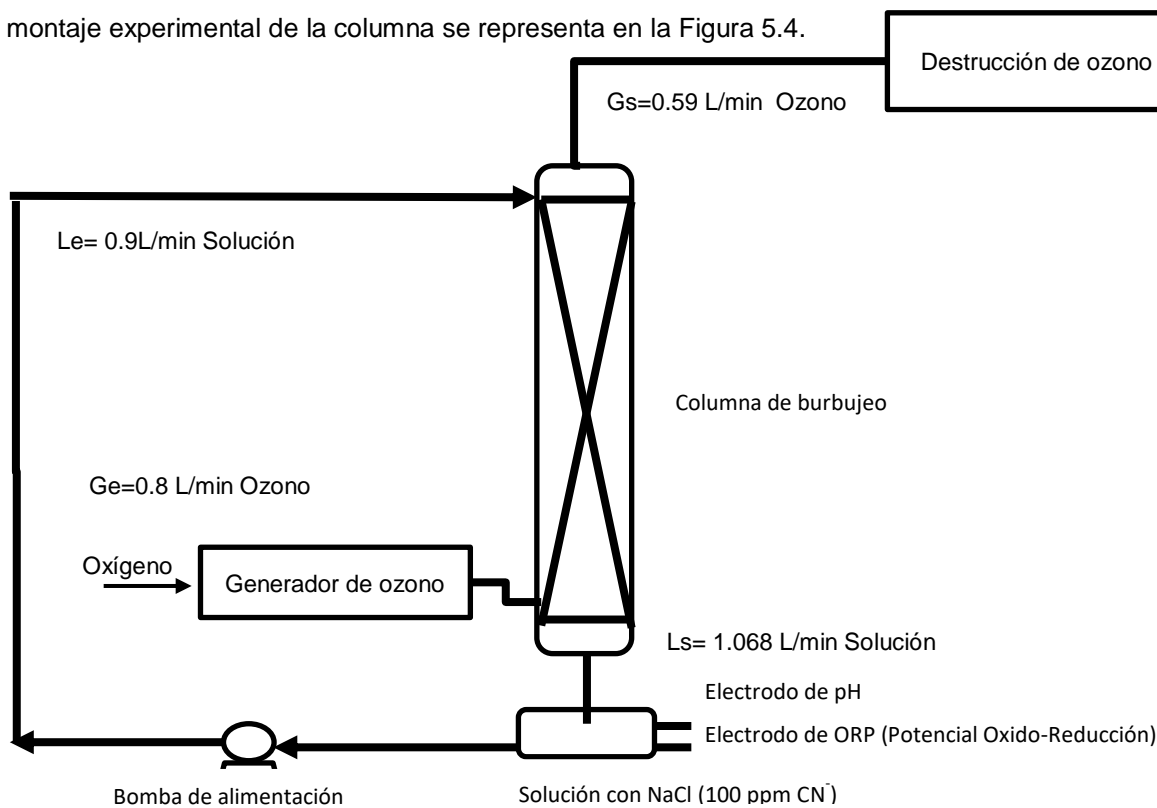


Figura 5.4. Diagrama del proceso a escala laboratorio

El ozono se produjo por medio de un generador marca Bastek Modelo biozon OZC-0.5GB. El gas se hizo circular de forma ascendente como se observa en la Figura 5.4. La destrucción de ozono se llevó a cabo por medio de la degradación química al reaccionar en una solución de  $\text{Ca(OH)}_2$  debido a su eficiencia de remoción y su bajo costo de implantación. Los flujos se obtuvieron con el balance de materia correspondiente.

## 5.6. Preparación de soluciones sintéticas y pruebas en la columna

La solución sintética fue preparada con base en lo informado por la compañía minera Real del Monte y Pachuca (valor inicial de la concentración de  $\text{CN}^-$ : 100 ppm a la entrega de las muestras). En el caso de las concentraciones de  $\text{NaCl}$ , se utilizaron los valores, que aparecen en la Tabla V.

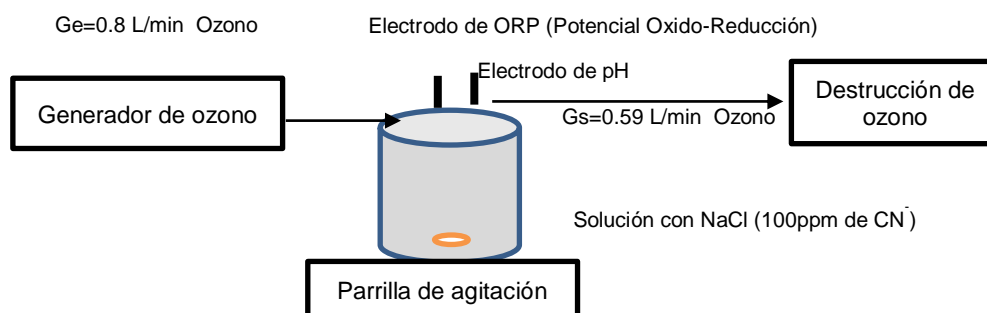
De acuerdo al balance de materia correspondiente, las soluciones fueron expuestas en una columna empacada a un flujo de 0.8 L/min de Ozono para la prueba preliminar. Se comprobó en todo momento que el pH fuera mayor a 10.5. Se llevó a cabo la experimentación en una campana de extracción y se utilizó en todo momento el equipo de protección personal correspondiente (lentes de seguridad, bata y guantes). Lo anterior se realizó en el laboratorio de Hidrometalurgia (T-253), de la UAM Iztapalapa.

**Tabla V.** Concentración de NaCl en las soluciones sintéticas utilizadas

Solución	G	H	I	J	K
Concentración de NaCl(M)	0	0.017	0.5	0.75	1
Moles de Cl <sup>-</sup> por mol de Cianuro	0	2.7	78.9	118.3	157.7

El monitoreo de la solución se llevó a cabo utilizando dos electrodos, de pH y potencial redox; cada 10 minutos se tomó una muestra tratada con ozono con el objetivo de determinar el contenido de cianuro a diferentes concentraciones de NaCl.

Adicionalmente se expusieron las soluciones sintéticas a la misma concentración de ozono, en un reactor con agitación continua donde se suministró el gas a través de un difusor y se monitoreó durante 2 horas por prueba con el fin de obtener datos y comparar la degradación de cianuro en la columna.



**Figura 5.5** Diagrama del proceso en el reactor con agitador magnético.

La cuantificación de cianuro final se realizó por medio del método ASTM-4500- CN-D y se analizaron los resultados a concentraciones conocidas de NaCl-O<sub>3</sub>.

### 5.7. Pruebas con soluciones reales en la columna

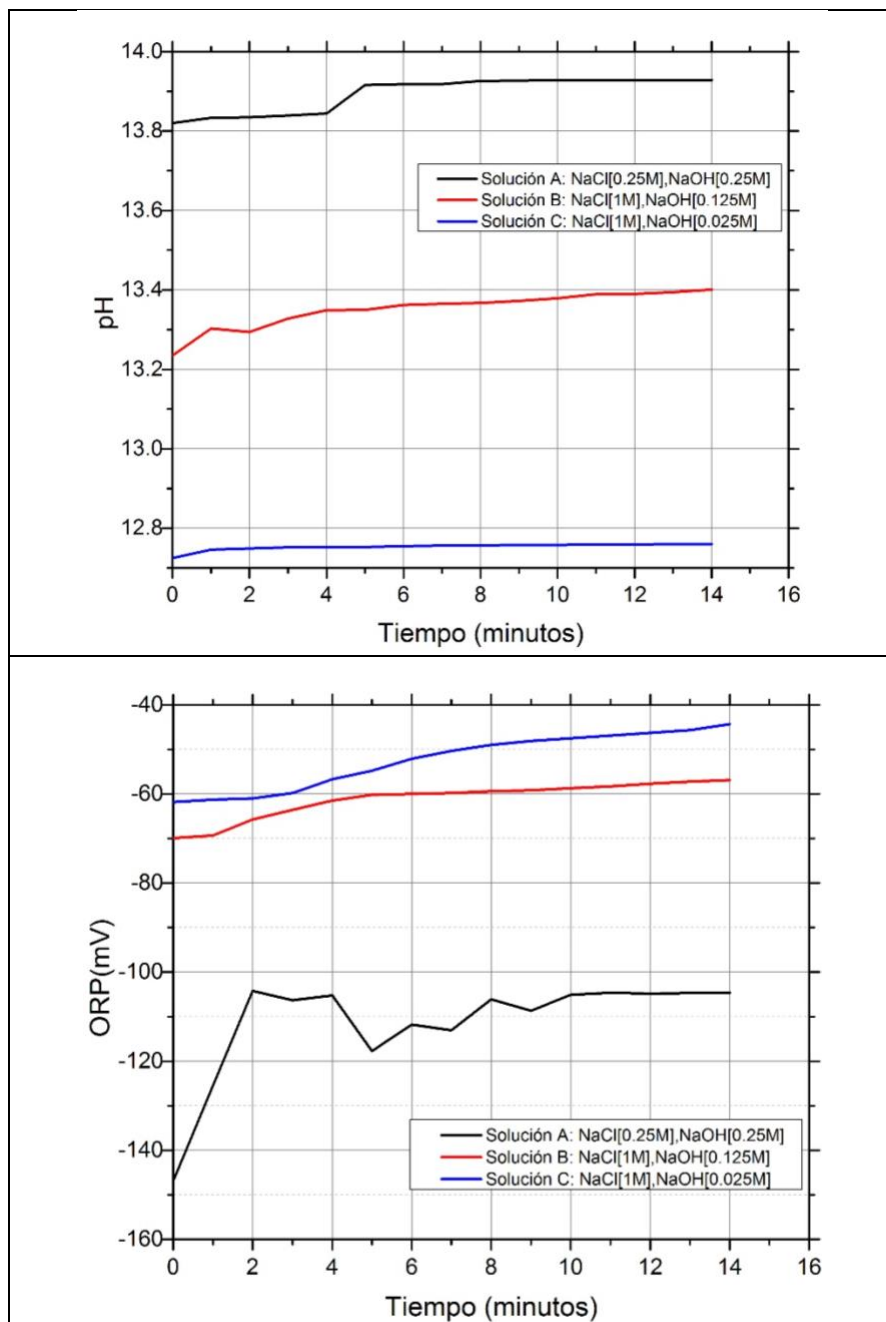
La solución real fue mezclada con las concentraciones indicadas en la Tabla V en ambos sistemas (columna y reactor), se comprobó el pH, se llevó acabo el monitoreo y la determinación de cianuro libre final, mismo procedimiento que en las soluciones sintéticas.

## CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la evaluación experimental, los cálculos teóricos de la cinética y la discusión de éstos.

### 6.1 Pruebas preliminares

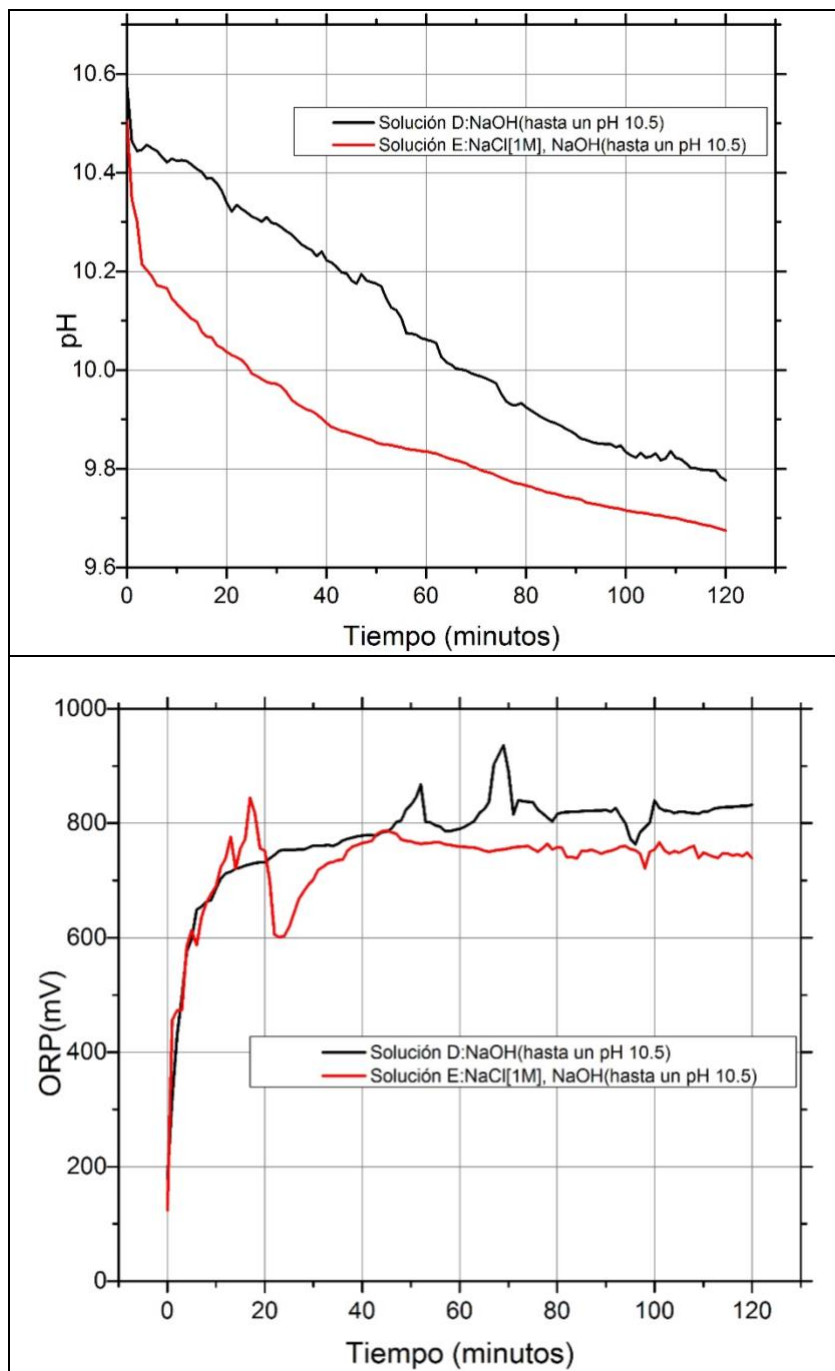
En la Figura 6.1 se ilustra el comportamiento de pH y ORP en función del tiempo.



**Figura 6.1.** Monitoreo de las soluciones A(NaCl[0.25M]-NaOH[0.25M]), B(NaCl[1M]-NaOH[0.125M]) y C(NaCl[1M]-NaOH[0.025M]), pH en la parte superior y ORP en la inferior.

El pH de cada solución evidentemente depende de la concentración de NaOH, por lo que la solución A tiene los valores más alcalinos; los tres sistemas (A, B y C) elevan el pH durante los primeros minutos del suministro de ozono y se estabilizan en períodos cortos de tiempo; manteniendo el medio alcalino, impidiendo la formación de HCN. Por otro lado, el ORP de las tres soluciones es negativo, lo que indica que el pH tan alcalino no deja efectuar o al menos reflejar la oxidación causada por el ozono.

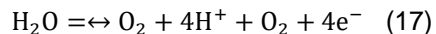
Cambiando las condiciones del sistema, partiendo de un pH controlado de 10.5 (adición de NaOH, considerando bajar costos de insumos), las soluciones D (agua) y E (agua-NaCl) se sometieron al mismo suministro de ozono, los resultados obtenidos se presentan la Figura 6.2.



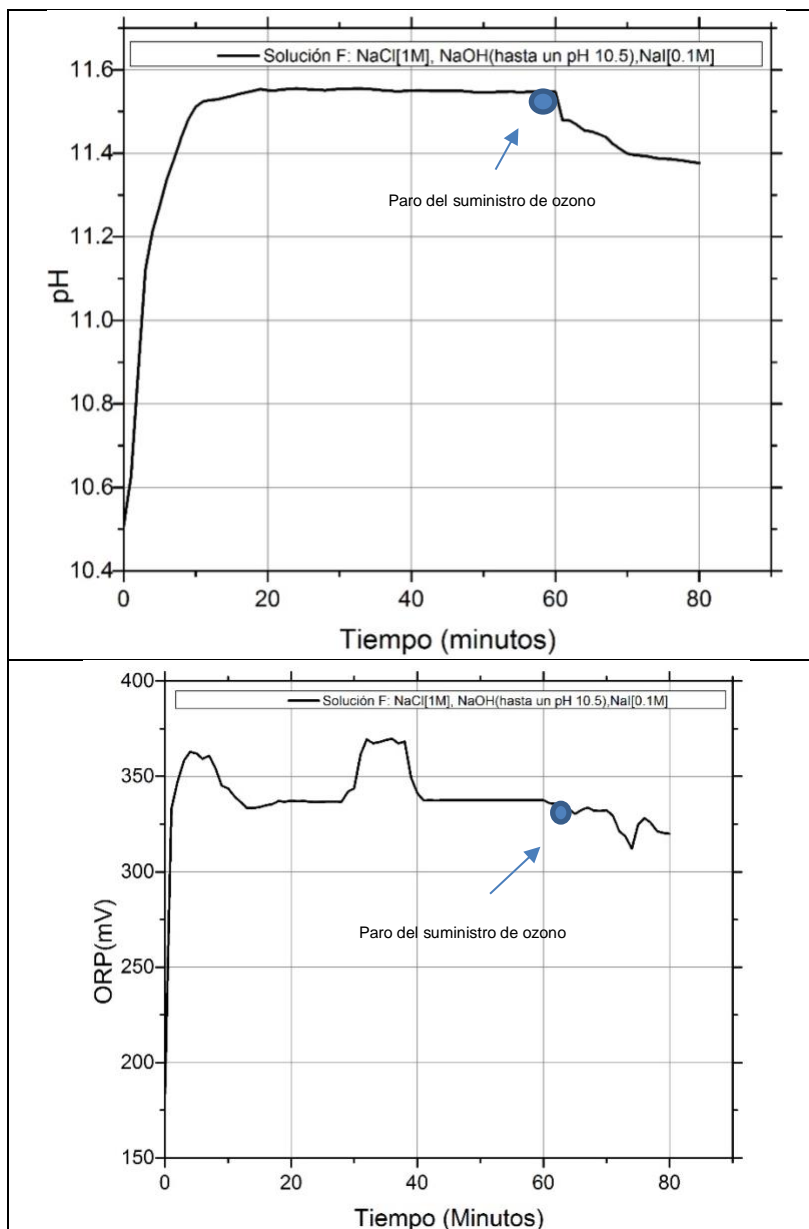
**Figura 6.2.** Monitoreo de las soluciones D(NaOH[0.25M]) y E(NaCl[1M]-NaOH, hasta alcanzar un pH de 10.5), pH en la parte superior y ORP en la inferior.

El pH de ambas soluciones tiende a bajar en función del tiempo, sin embargo, la solución E llega a un pH más bajo que la solución D después de dos horas, lo que indica que la presencia de NaCl provoca una caída acelerada de este parámetro y se debe vigilar con atención en el proceso de oxidación de  $CN^-$ , si se inicia con soluciones sintéticas a un pH de 10.5. El ORP de ambas soluciones

es positivo lo que indica que en ese pH se produce oxidación, probablemente del agua, lo que equivale a la liberación de un protón ( $H^+$ ), por lo que los sistemas se acidifican.



El último sistema se preparó con una concentración de 0.1 M de yoduro de sodio (NaI), que es una sustancia que consume Ozono. En este caso, el comportamiento de pH y ORP se observa en las siguientes gráficas (Figura 6.3).



**Figura 6.3.** Monitoreo de la solución F(NaCl[1M]-NaI[0.1M]-NaOH), pH en la parte superior y ORP en la inferior, posterior a  $t=60$  minutos el suministro de ozono es detenido.



El pH de la solución F sube exponencialmente con el suministro de ozono y al suspenderlo el medio comienza a acidificarse; los valores de potencial indican que el NaI se está oxidando mientras se suministra el ozono (Figura 6.4), a partir de 60 minutos los valores disminuyen.

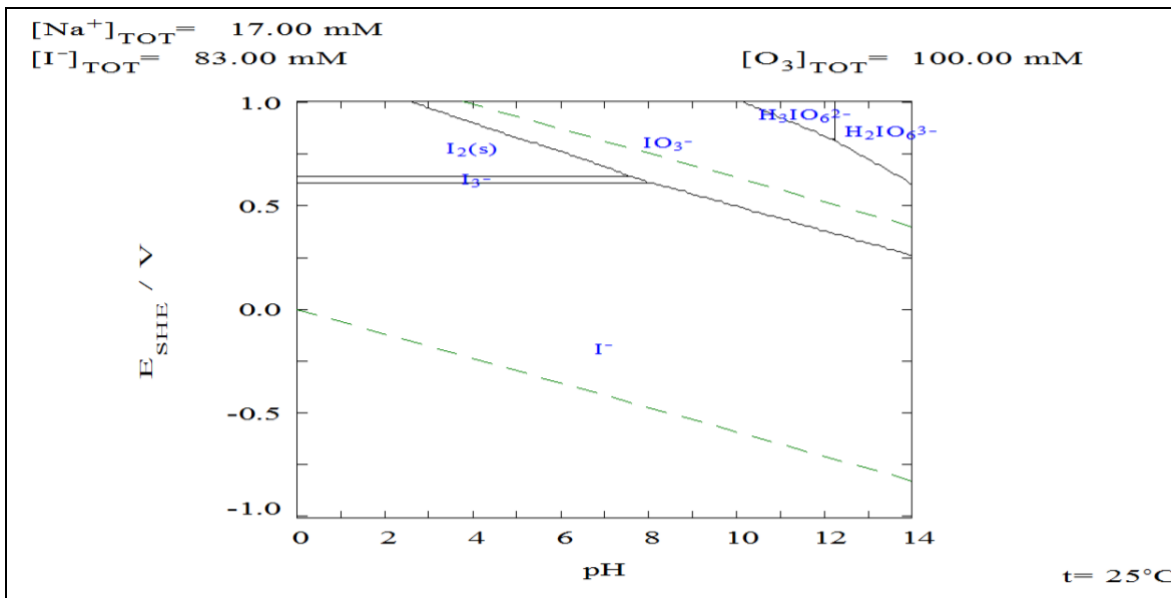


Figura 6.4. Diagrama de Pourbaix NaI-O<sub>3</sub>

Debe señalarse que al tener yoduro en solución, este se oxida en lugar de los iones OH<sup>-</sup>, evitando así el incremento de protones en solución, por lo que el pH puede mantenerse en valores alcalinos.

## 6.2 Análisis de muestras reales

La cuantificación de cianuro libre se realizó de acuerdo al método normalizado ASTM -4500-CN-D Valoración con AgNO<sub>3</sub>. En la Figura 6.5, se puede apreciar un ejemplo de la coloración de las muestras antes y después de titularlas.

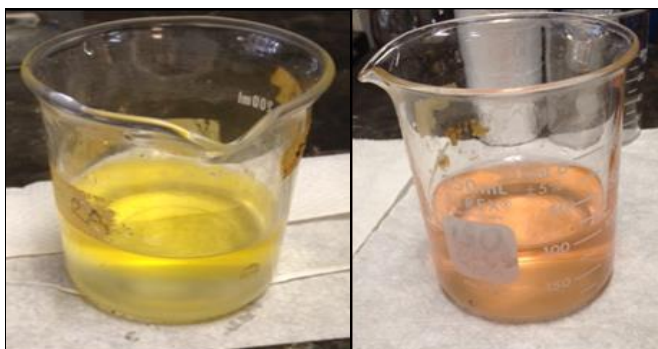
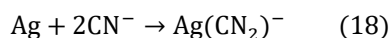


Figura 6.5 Muestra antes y después de titular para la determinación de cianuro libre

El valor de la concentración de cianuro libre informado por la empresa Real de Monte y Pachuca fue de 100 ppm, sin embargo, al corroborar con el método mencionado en el procedimiento experimental y un factor de corrección (calculado a partir de la reacción 18) se obtuvo una concentración inicial de cianuro de 80 ppm (cálculo completo en apéndice D).

$$\text{mg/L Cianuro} = \frac{(a - b) * 1000}{\text{mL de muestra original}} * \frac{250}{\text{mL de porción usada}}$$

Donde: a=mL utilizados de AgNO<sub>3</sub> en la muestra b= mL utilizados de AgNO<sub>3</sub> en el blanco



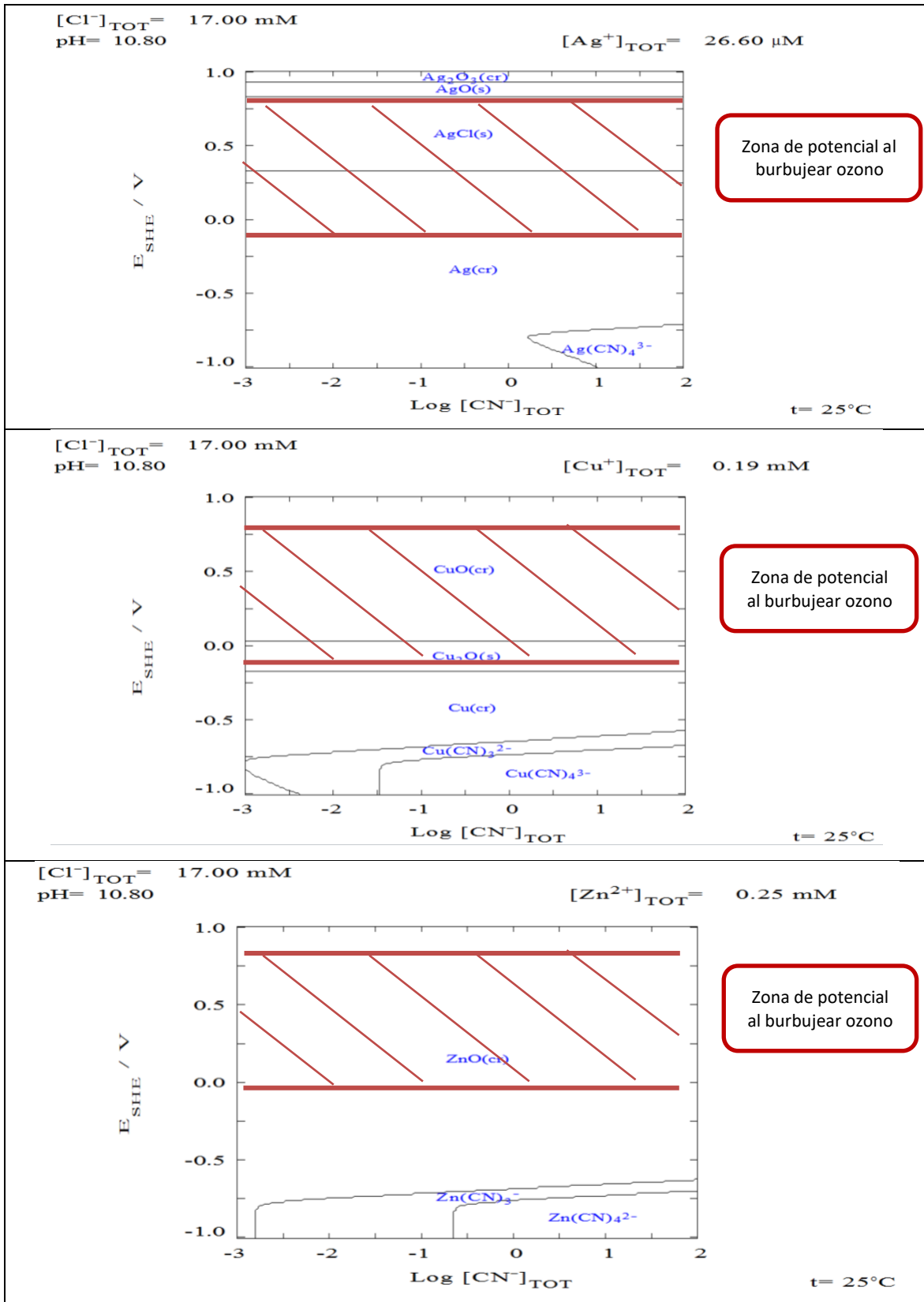
$$\text{Cianuro libre} = 1.04 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (76.92) = 80 \frac{\text{mgCN}^-}{\text{L}}$$

Con el fin de determinar los metales contenidos en las soluciones reales, se tomó muestra y se analizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica (Varian SpectrAA220FS) para conocer los valores de concentración de metales como Ag, Au, Cu, Fe, Pb y Zn, como se muestran en la Tabla VI.

**Tabla VI.** Concentración de metales en la muestra cianurada

<b>Metal</b>	<b>Ag</b>	<b>Au</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Concentración [ppm]	2.67	0.86	12.21	1.83	2.05	16.41

Los valores metálicos son relativamente bajos, sin embargo, demuestran su presencia en la muestra residual, lo que implica considerarlos para aproximar las soluciones sintéticas y garantizar un comportamiento similar a la realidad a nivel industrial. En la Figura 6.6 se muestra el comportamiento del cobre, plata y zinc a las condiciones de suministro de ozono y cloro en el sistema.



**Figura 6.6** Diagramas de área de predominio; Ag<sup>+</sup>(parte superior), Cu<sup>+</sup>(en medio), Zn<sup>2+</sup>(parte inferior).

### 6.3 Cálculo de la columna

El procedimiento utilizado fue realizado con base en una columna empacada a partir del uso de anillos Rashing cerámicos de 0.5 pulgadas para estimar la caída de presión por medio de la relación empírica de Kister y Gill (McCabe, Smith, & Harriot, 2002).

$$\Delta P_{\text{inundacion}} = 0.115 F_p^{0.7} \quad (17)$$

De acuerdo a la tabla de Factores de empacamiento de empaques aleatorios y estructurados (Geankoplis, 1998), el valor para anillos Rashing es  $F_p = 580 \text{ m}^{-1}$

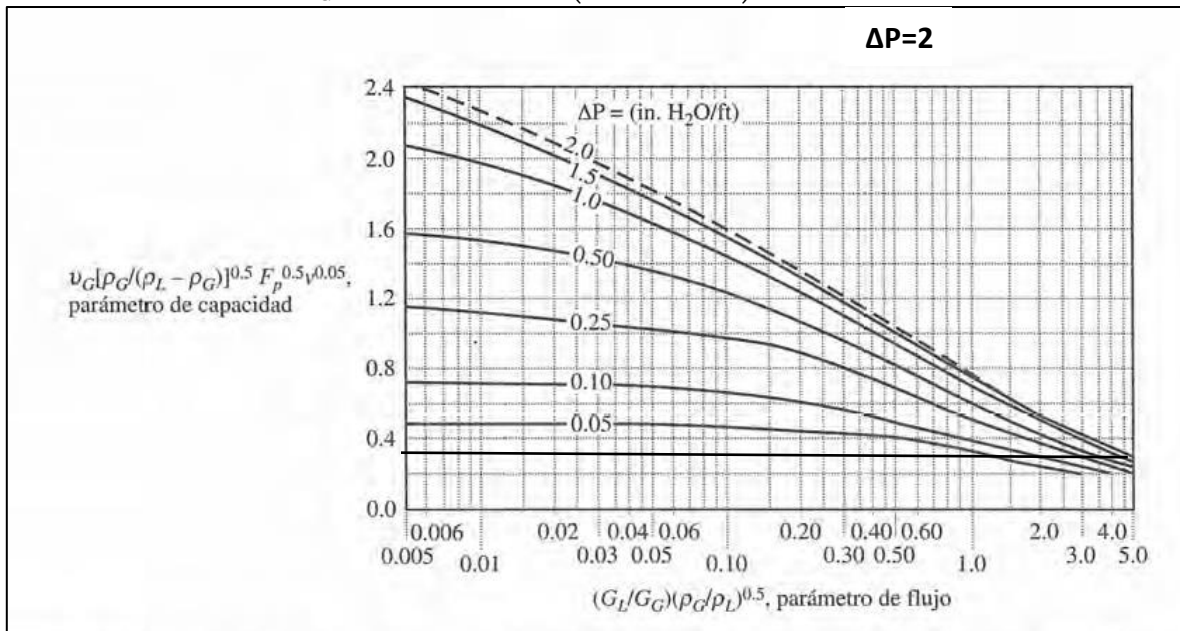
$$\Delta P_{\text{inundacion}} = (0.115)(580)^{0.7} = 2 \text{ pulg. } \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{pie}} \text{ de altura del empaque}$$

Para valores mayores de  $F_p$ , la caída de presión en la inundación se consideró como 2.0 pulg.H<sub>2</sub>O/ft. Posteriormente se estima el parámetro de flujo mediante la ecuación (18).

$$\left(\frac{G_L}{G_G}\right) \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5} \quad (18)$$

La densidad de la mezcla de aire-ozono a 25°C tiene un valor de 1.467 kg/m<sup>3</sup> y la solución sintética a 25°C ≈ 1000 kg/m<sup>3</sup>.

$$\left(\frac{G_L}{G_G}\right) \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5} = \left(\frac{300}{1}\right) \left(\frac{0.0919 \text{ lb/ft}^3}{62.25 \text{ lb/ft}^3}\right)^{0.5} = \boxed{5.00}$$



**Figura 6.7.** Líneas de caída de presión en función de los parámetros de capacidad y flujo (McCabe L. W., 2007).

De acuerdo con la figura 6.7 el parámetro de capacidad es 1.59, utilizando la ecuación de parámetro de capacidad (ec. 19), se despeja  $v_G$  (velocidad superficial del gas en m/s)

$$0.3 = v_G \left[ \frac{\rho_G}{(\rho_L - \rho_G)} \right]^{0.5} F_p^{0.5} v^{0.05} \quad (19)$$

De esta ecuación es importante conocer  $v_G$  (velocidad superficial del gas en m/s) donde  $\nu$  es la viscosidad cinemática (ec. 20):

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (20)$$

Los valores de  $\mu$  y  $\rho$  del agua a 25°C son:  $\mu_{H_2O} = 0.8937$  cp y  $\rho_{H_2O} = 1000 \frac{kg}{m^3}$ , calculando  $v$ :

$$v = \frac{\mu}{\rho} = \frac{0.8937}{1} = 0.894 \text{ centistokes}$$

Resolviendo la ecuación del Parámetro de capacidad para  $v_G$

$$0.3 = v_G \left[ \frac{0.0919}{(62.25 - 0.0919)} \right]^{0.5} 580^{0.5} (0.894)^{0.05}$$

$$v_G = \boxed{0.325} \frac{ft}{s}$$

Para conocer el Flux del Gas se emplea la siguiente expresión (ec. 21):

$$G_G = v_G \rho_G = 1.726 \frac{ft}{s} * 0.0919 \frac{lb}{ft^3} = \boxed{0.0293} \frac{lb}{s * ft^2} \quad (21)$$

### Cálculo del diámetro de la torre

Primero se calcula el área de la sección transversal de la torre 5 L/min

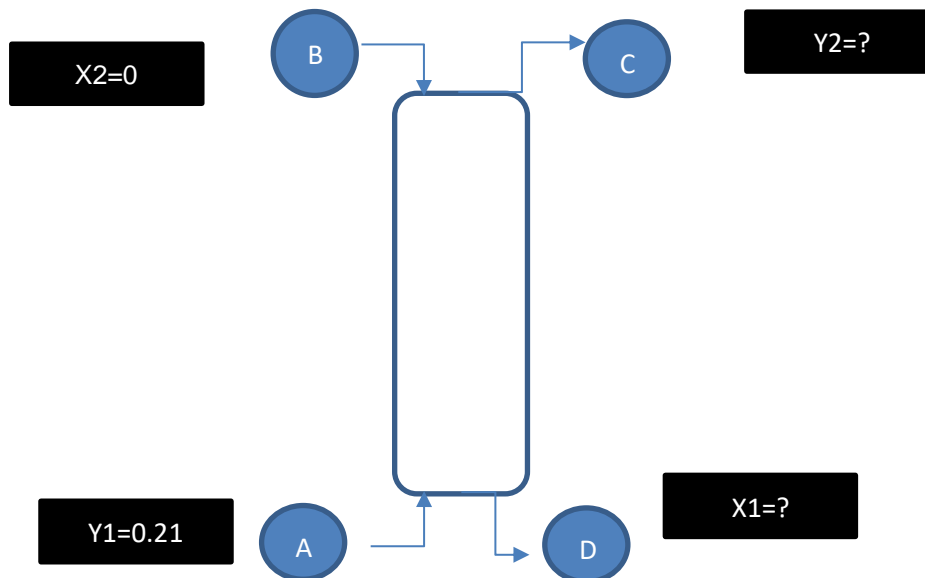
$$A = \frac{\dot{m}_{alimentación}}{G_G} = \frac{0.0162 \text{ lb}_m/\text{min}}{0.0293 \frac{\text{lb}_m}{s * ft^2}} * \frac{1 \text{ min}}{60s} = 0.0087 \text{ ft}^2$$

$$A = \left( \frac{\pi}{4} \right) D^2 \quad (22)$$

Despejando el diámetro de la expresión (ec. 22):

$$D = 0.105 \text{ ft} = 3.21 \text{ cm}$$

Para el balance de materia se elaboró el diagrama mostrado en la Figura 6.6.



**Figura 6.8.** Esquema general de entradas y salidas de la columna, donde Y es la fracción en el gas(ozono, considerando que todo el oxígeno en el aire se transforma en  $O_3$ ) y X la fracción en el líquido.

$$\text{Balance Global} \quad A + B = C + D$$

$$\text{Balance de ozono} \quad 0.21A = X_C C + X_D D$$

De acuerdo al planteamiento anterior se obtuvieron los resultados reportados en la Tabla VII (el desarrollo completo se muestra en el apéndice A).

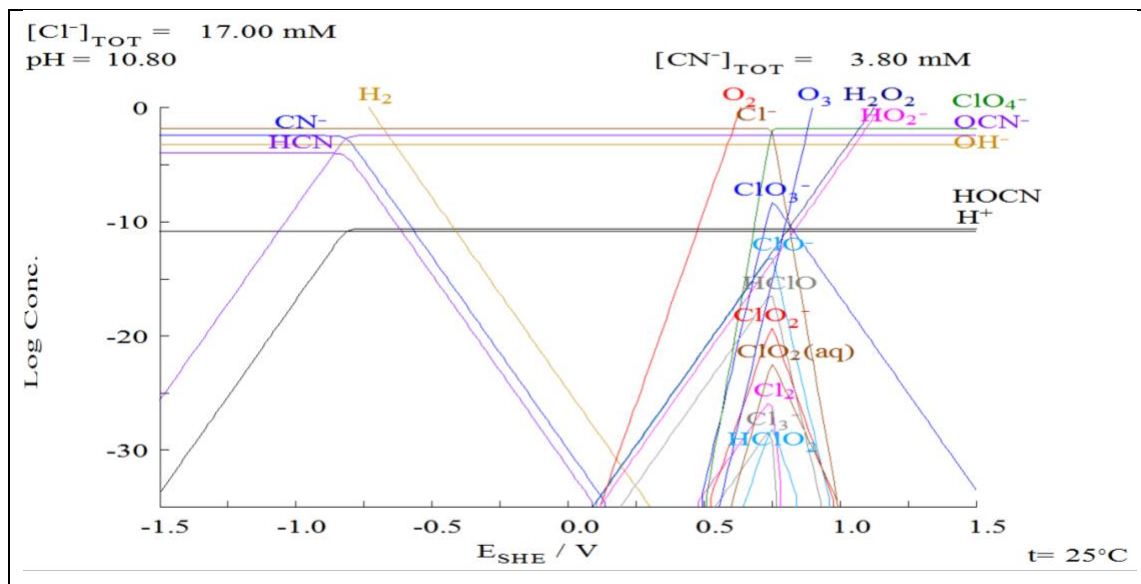
**Tabla VII.** Resultados del diseño de la columna

Balance de materia	Coefficiente de transferencia de masa [ $\frac{\text{kmol}}{\text{fracción m}^2 \text{ min}}$ ]	Altura de la unidad de transferencia [ft]	Número de unidades de Transferencia	Altura de la torre [ft]
$x_1=0.000225$	0.2193	2.18	0.24	1.65

El flujo másico y densidad del gas (ozono) causa que las dimensiones de la columna sean relativamente pequeñas, sin embargo, para un experimento a escala son coherentes, por lo que se comenzó primero con las pruebas de arranque y verificación de posibles fugas.

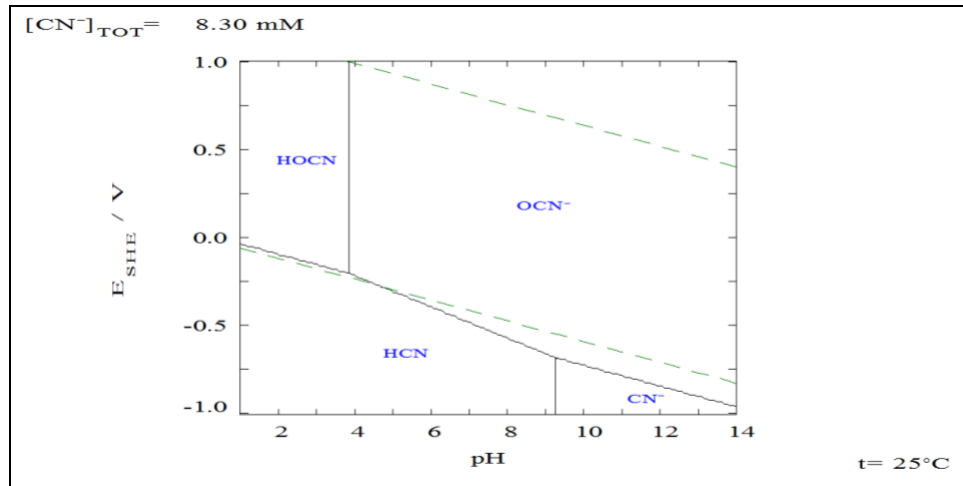
#### 6.4. Construcción de diagramas Pourbaix y log de concentración

Los diagramas Pourbaix se construyeron a través del programa Medusa© con el objetivo de identificar las condiciones de potencial y de pH donde se propicia la presencia de las especies de interés para el proyecto (Figura 6.7).



**Figura 6.9.** Diagrama de formación de especies en función del potencial, sistema  $\text{CN}^- - \text{O}_3 - \text{Cl}$

La formación de hipoclorito, ion requerido para obtener  $\text{Cl}_2$  especie que reacciona con cianuro libre, se genera en potenciales superiores a 0.6 V de acuerdo con el diagrama mostrado en la Figura 6.9, por consecuencia este valor se consideró como condición para el desarrollo de las pruebas posteriores.

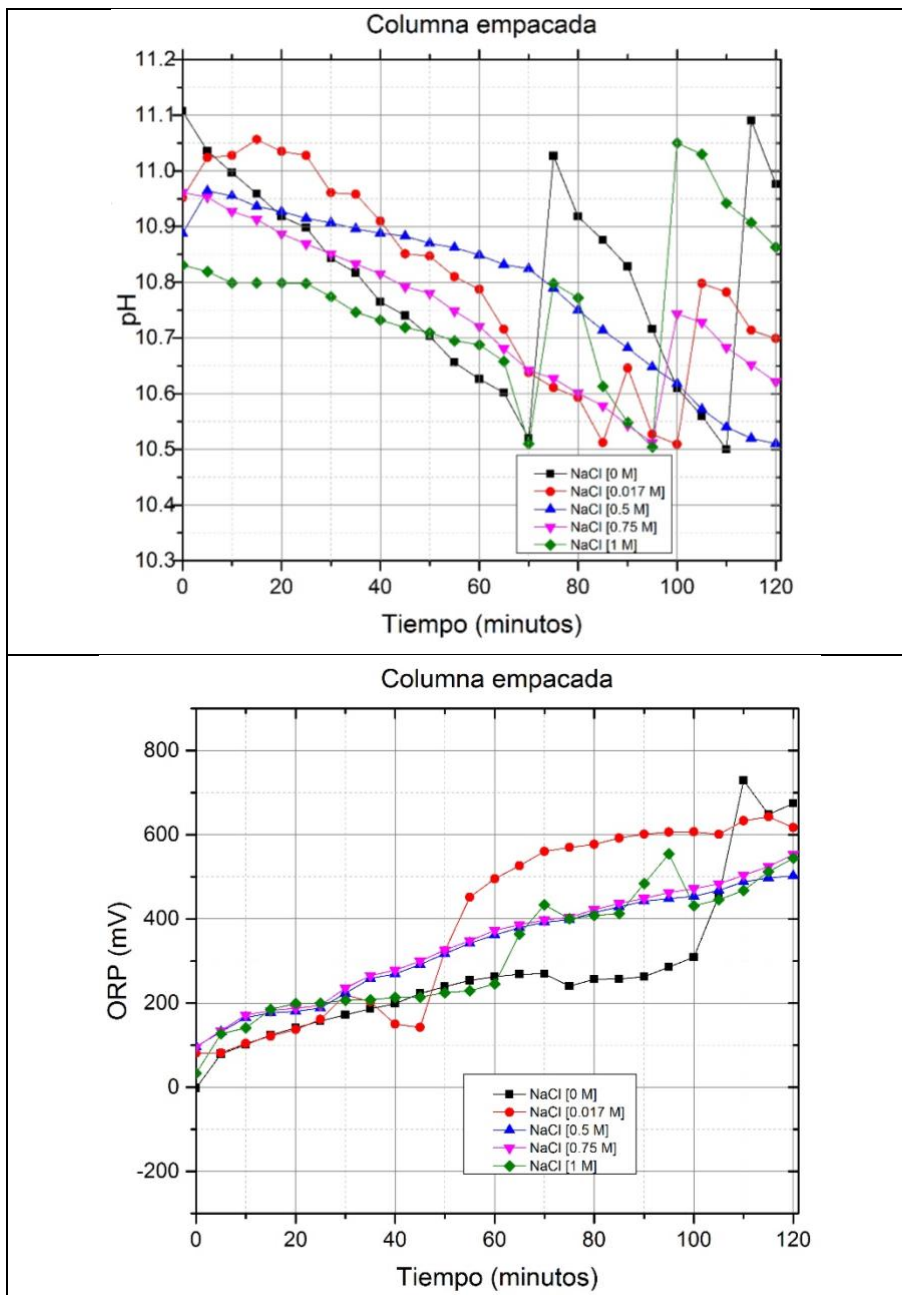


**Figura 6.10.** Diagrama de Pourbaix del CN<sup>-</sup>

En la Figura 6.10 se observa que cuando se considera la formación de ion cianógeno (OCN<sup>-</sup>) el CN<sup>-</sup> se oxida a potenciales superiores a -0.5 V en condiciones alcalinas (De 8 a 14), lo que conduce a la importancia del monitoreo de este parámetro durante el desarrollo de cada una de las pruebas con soluciones a distintas concentraciones de NaCl. En la figura se observa la estabilidad del cianato en condiciones alcalinas, asociado a que la especie CN<sup>-</sup> que se encuentra en fase acuosa es fácilmente oxidada incluso por debajo de la línea de descomposición del agua, donde el cianato predomina.

### 6.5 Soluciones sintéticas, pruebas en la columna y reactor

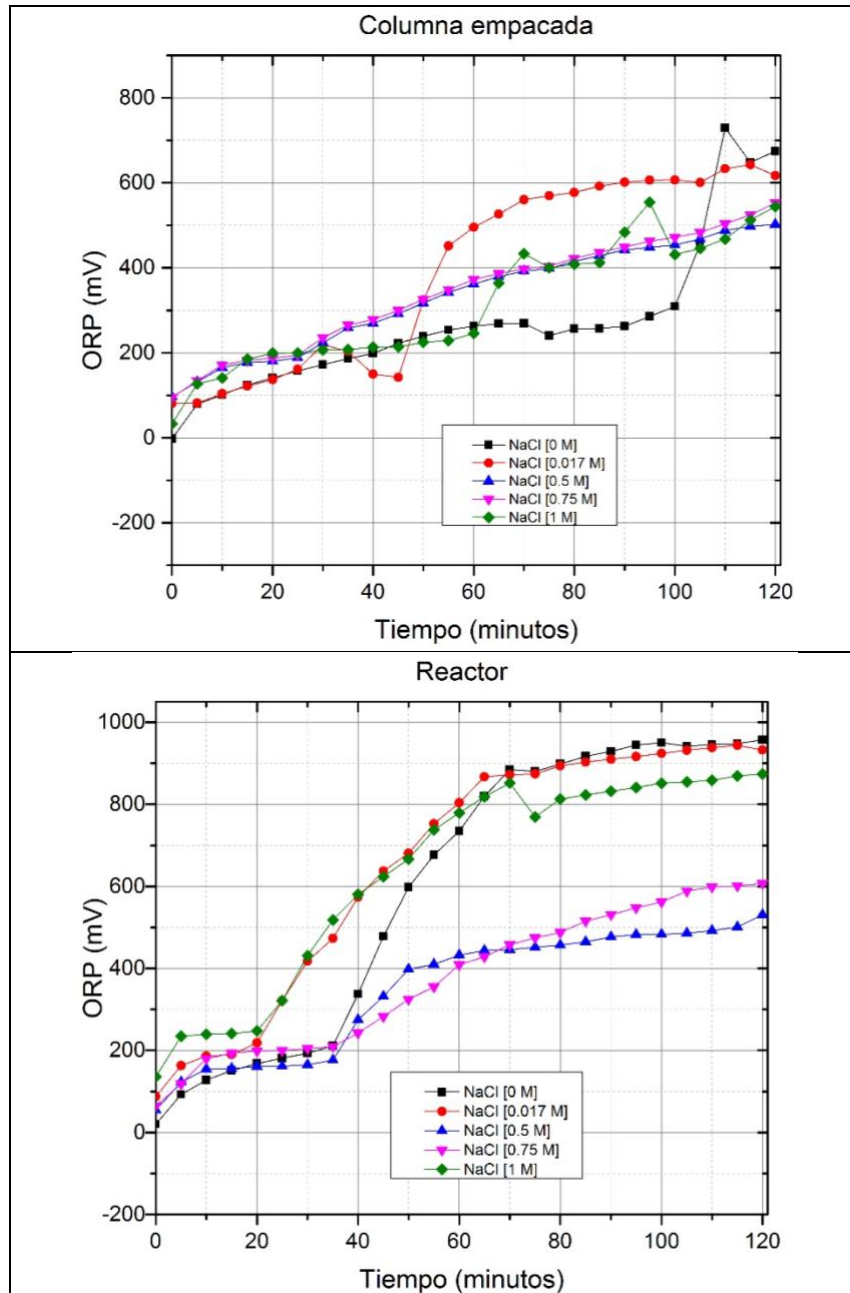
En la Figura 6.11 se ilustra el comportamiento de pH de las soluciones utilizadas en función del tiempo utilizando la columna y el reactor.



**Figura 6.11** Monitoreo del pH de las soluciones sintéticas en sistemas a diferentes concentraciones de NaCl y un flujo constante de ozono (0.8 L/min). Adición de NaOH después de 60 minutos para evitar formación de HCN

De la Figura 6.11 se observa que la disminución del pH en ambos sistemas se lleva a cabo a tiempos de 60 minutos; posteriormente se adiciona hidróxido de sodio a ambos sistemas, para evitar la formación de ácido cianhídrico y también generar otras especies químicas. El comportamiento distinto radica, principalmente, en la agitación que tiene el reactor, mientras que en la columna aparentemente no se logra una correcta homogenización de la mezcla líquido gas.



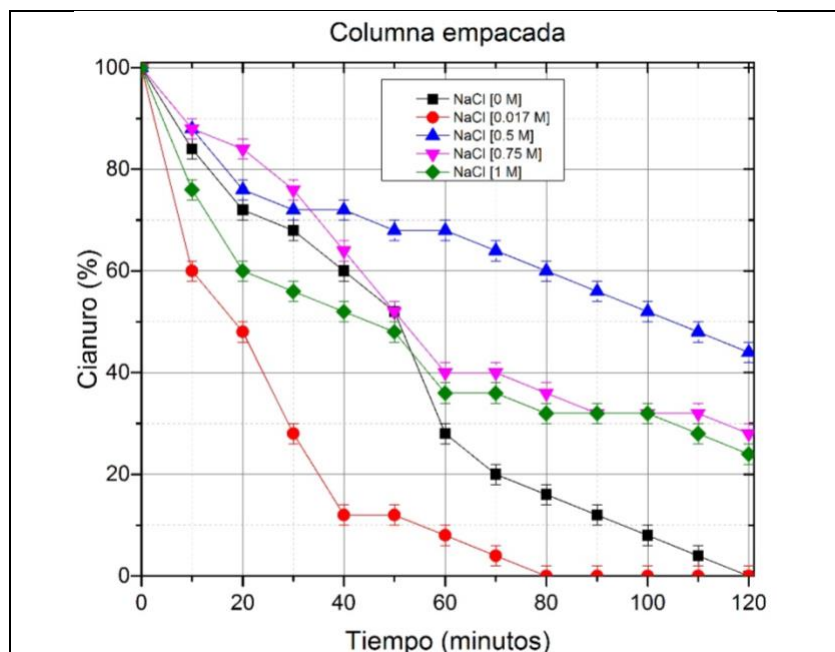


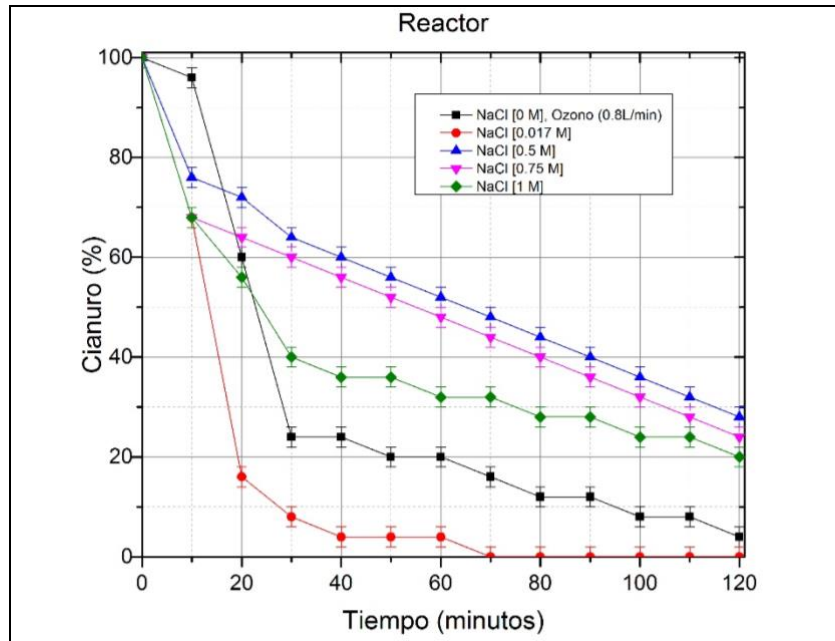
**Figura 6.12** Monitoreo de ORP de las soluciones sintéticas expuestas a diferentes concentraciones de NaCl y un flujo constante de ozono (0.8 L/min).

El ORP tiende a incrementarse en los primeros minutos de la prueba (ver Figura 6.12) debido a que el ozono está oxidando la solución; después comienza a estabilizar con una tendencia positiva ligera. Debido a que el comportamiento de este parámetro es similar al de los valores de pH, se observó en la gráfica de la solución en el reactor que el valor final de ORP fue mayor que los valores monitoreados en la columna, esto debido en gran medida a que la transferencia de masa es más homogénea en el reactor agitado que en la columna; donde el ozono sube y tiene contacto con la

solución en la zona de empaques. Aparentemente la adición de hidróxido de sodio solo sirvió para el control del pH.

Al analizar el cambio de la concentración de cianuro en cada uno de los experimentos mencionados anteriormente, se obtienen los perfiles mostrados en la Figura 6.13. Las soluciones sintéticas con 0.017M NaCl expuestas a un flujo de ozono constante (0.8 L/min) degradan el 100 % de cianuro en los dos sistemas a tiempos de 80 y 70 minutos para la columna y el reactor, respectivamente. Sin embargo, las soluciones con una concentración mayor de NaCl, no tienen la misma eficiencia. Es posible que, al incrementar la concentración de NaCl, el ozono pudiera estarse consumiendo en alguna reacción con este componente, evitando así la degradación de cianuro de forma completa y en menores tiempos de residencia. La solución de NaCl [0.017M] en combinación con el ozono es la mejor degradando cianuro en ambas pruebas.

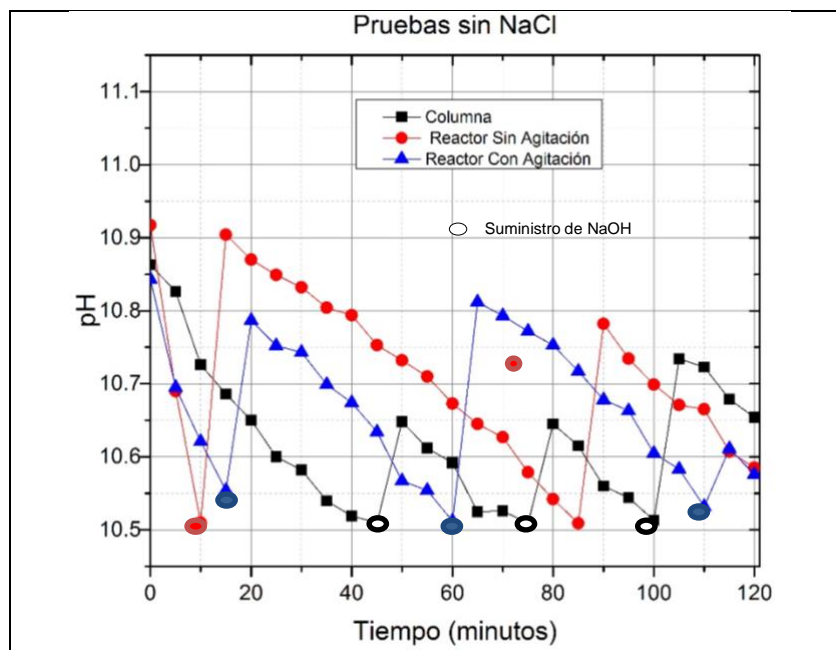


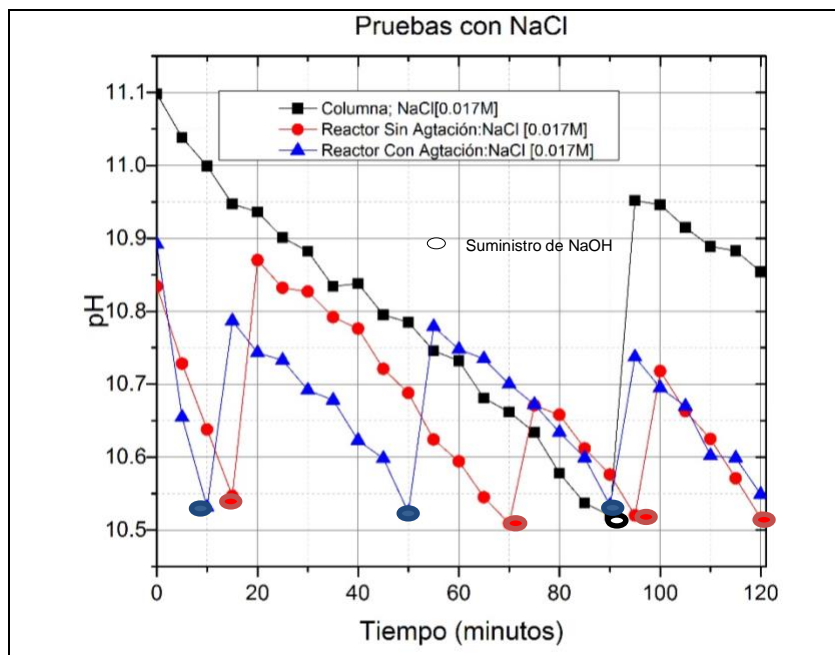


**Figura 6.13** Monitoreo de las soluciones sintéticas expuestas a diferentes concentraciones de NaCl y un flujo constante de ozono (0.8L/min).

## 6.6 Soluciones reales en la columna y reactor

De acuerdo con lo observado en los resultados de las soluciones sintéticas en la sección anterior, se planteó trabajar las soluciones reales con 0.017M NaCl y sin NaCl en tres sistemas distintos (1. columna empacada, 2. Reactor sin agitación y 3. Reactor con agitación) con el fin de comparar los resultados y describir ventajas de los mismos en cuanto a eficiencia y factibilidad de operación a escala industrial.

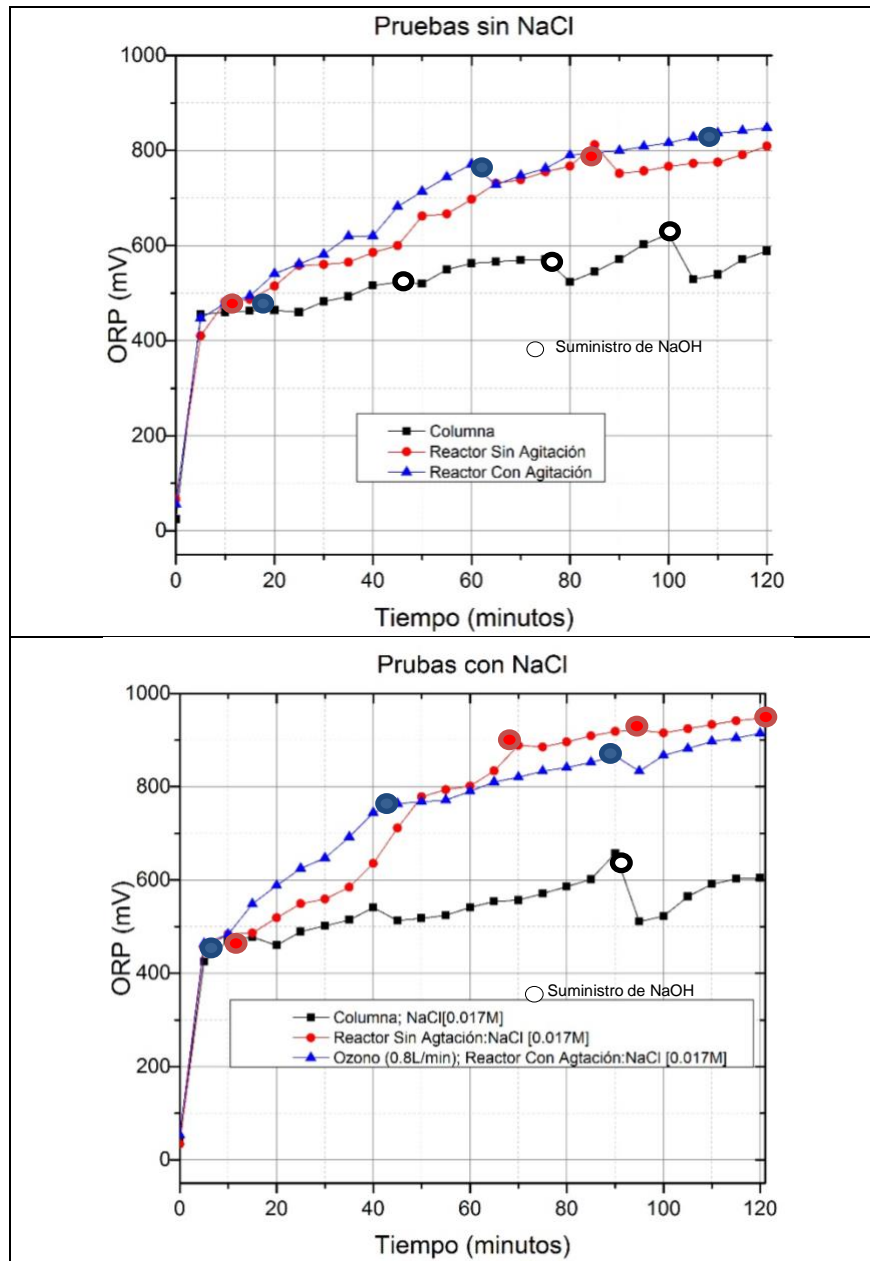




**Figura 6.14** Monitoreo del pH de las soluciones reales en distintos sistemas a un flujo constante de ozono (0.8L/min). Arriba soluciones sin NaCl y en la parte inferior soluciones con una concentración de 0.017M de NaCl.

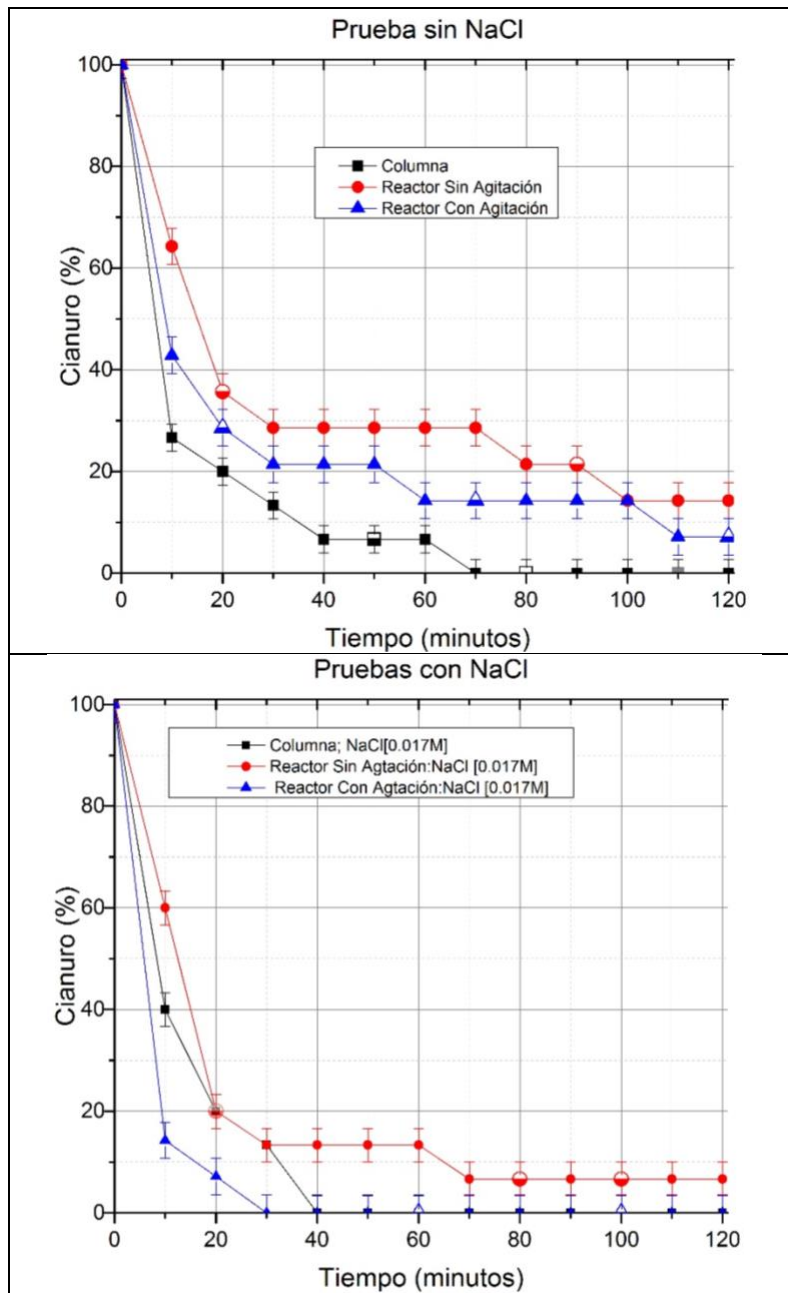
El pH de las muestras reales decrece de forma rápida a diferencia de las soluciones sintéticas donde el mismo parámetro tarda más tiempo en llegar al límite de 10.5 (ver figura 6.14), donde se evita completamente la formación de HCN; por otra parte, la presencia de NaCl no distorsiona el comportamiento de este parámetro en el reactor ya que como puede observarse en la Figura 6.14, se presentan caídas de pH hasta en tres ocasiones durante el mismo período de tiempo. Por otra parte, en la columna la caída de pH a 10.5 sólo se presenta en una ocasión posiblemente atribuido a que el pH inicial para esta prueba fue de 11.1, en lugar de 10.9 como en los otros casos. El

suministro de NaOH para subir pH se llevó a cabo de forma manual y arbitraria por lo que sus variaciones no son uniformes.



**Figura 6.15** Monitoreo de ORP de las soluciones reales expuestas en diferentes sistemas a un flujo constante de ozono (0.8L/min). En la parte superior soluciones sin NaCl y en la parte inferior soluciones con una concentración de 0.017M de NaCl.

El potencial oxido-reducción presenta incremento en sus valores, lo que indica se está llevando a cabo la oxidación de algunas especies presentes en la solución. Cabe mencionar que en el reactor para todas las soluciones (con y sin NaCl) tienen valores mayores a 700mV y en la columna valores por debajo de esta cifra; comportamiento similar a las soluciones sintéticas debido a las condiciones de la prueba con el difusor, ya antes mencionado en la sección 6.5. Los valores de ORP son ligeramente superiores cuando hay cloruros que en las soluciones donde están ausentes.



**Figura 6.16** Monitoreo de las soluciones reales expuestas a diferentes condiciones. En la parte superior soluciones sin NaCl y en la inferior soluciones con una concentración de 0.017M de NaCl.

La degradación de cianuro se lleva a cabo de forma más eficiente en las soluciones con la mezcla ozono-cloruro de sodio en los tres sistemas (Columna, reactor con y sin agitación), de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 6.16; sin embargo, con agitación el proceso llega a un 100% de remoción a los 30 minutos, mientras que con la columna empacada tarda 10 minutos más en obtener el mismo resultado. El proceso de cianuración de plata es un proceso semicontinuo, por lo que al menos cualitativamente un sistema con agitación representa entre sus desventajas costos de

instalación y operación elevados por lo que se debe elaborar de manera detallada un estudio de costos para instalar a escala industrial un reactor o una columna para conocer si afectaría significativamente en la parte económica, resaltando que el uso de la columna empacada no requiere un gasto extra en el suministro energético.

La dosificación de NaOH (puntos con color blanco) aparentemente irrumpe temporalmente la degradación de cianuro estabilizando los reactivos por medio de la interacción con el ozono o con calcio, componente en mayor proporción de la solución residual en el medio acuoso (el estudio de composición de los precipitados se llevó a cabo por SEM y se describió de manera completa en el apéndice E); esta interrupción estabiliza el sistema donde el tiempo de pseudo estabilidad se ve impactado de acuerdo a la cantidad de NaOH suministrada por lo que para evitar este suceso se debe adicionar de manera continua en cantidades pequeñas o iniciar con un pH elevado (superior a 11).

**Tabla VIII.** Dosificación de NaOH durante la degradación de cianuro en muestras reales

Número de cambio en el pH	Soluciones sin NaCl y suministro de Ozono			Soluciones con NaCl y suministro de Ozono		
	pH (Min) Columna	pH (Min) Reactor con agitación	pH (Min) Reactor sin agitación	pH (Min) Reactor con agitación	pH (Min) Columna	pH (Min) Reactor sin agitación
1	10.65(50)	10.79(20)	10.90(15)	10.78(55)	10.952(95)	10.87(20)
2	10.645(80)	10.81(65)	10.782(90)	10.737(95)	-----	10.671(75)
3	10.734(105)	10.611(115)	-----	-----	-----	10.718(100)

(Min) Minuto en el que se suministró NaOH para evitar la formación de HCN.

Por otra parte, se analizaron las muestras reales por espectrometría de absorción atómica después de la ozonación para conocer el comportamiento de Ag, Au, Cu, Fe, Pb y Zn durante el proceso ya que, a diferencia de las soluciones sintéticas, su presencia eleva el potencial en la solución lo que favorece la formación de CNO<sup>-</sup>. Sin embargo, las concentraciones de los metales son valores sumamente bajos (los resultados se presentan en el apéndice E).

## 6.7 Cinética del Sistema

El estudio de la cinética química en este proceso particular incluyó únicamente las reacciones, tanto homogéneas como heterogéneas, que forman especies termodinámicamente estables (de acuerdo a la Figura 6.9, Diagrama de zonas de predominio), donde el ozono y el ion cloruro o derivados interactúan directamente; con esta mezcla se buscó evitar el uso de un exceso de oxidantes. Posteriormente se propuso una cinética global del sistema, se determinó el orden de la reacción global y se ajustó un modelo de decaimiento para reproducir el comportamiento del proceso, con el fin de comparar con los resultados experimentales.



### 6.7.1 Mecanismos de reacción

Derivado de la investigación bibliográfica y el desarrollo de diagramas de Pourbaix, se identificaron las reacciones que se muestran en la Tabla IX y se clasificaron de acuerdo a su injerencia directa o indirecta en esenciales (o de formación), principales (donde el reactivo es cianuro libre) y secundarias (subproductos derivados de las reacciones principales o de interferencia).

**Tabla IX.** Reacciones involucradas en el proceso para degradación de cianuro

ID	Ozono	$\Delta G$ (Kcal)	ID	Cloración alcalina	$\Delta G$ (Kcal)
A-1	$CN^- + O_3(g) \leftrightarrow CNO^- + O_2(aq)$	-99.63	B-1	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	-62.74
			B-2	$2ClO^- + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Cl_2(g) + 4OH^-$	-19.68
			B-3	$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	-41.21
A-2	$3CN^- + O_3(aq) \leftrightarrow 3CNO^-$	-235.88	B-4	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6OH^-$	-85.01
			B-5	$ClO_3^- + 2H_2O + 4e^- \rightarrow ClO_2^- + 4OH^-$	-43.79
A-3	$2CNO^- + 3O_3(g) + H_2O \leftrightarrow 2HCO_3^- + N_2 + 3O_2$	-267.21	B-6	$ClO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_2 + 2OH^-$	-18.51
			B-7	$ClO_4 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow Cl^- + 4H_2O$	-256.2
			B-8	$CN^- + Cl_2(g) \leftrightarrow CNCl(g) + Cl^-$	-41.24
A-4	$2O_3(g) + OH^- \leftrightarrow 3.5O_2(g) + H^+ + 2e^-$	-39.98	B-9	$CN^- + H_2O + ClO^- \leftrightarrow CNCl(g) + 2OH^-$	-19.71
			B-10	$CN^- + Cl_2(a) \leftrightarrow CNCl(g) + Cl^-$	-42.90
			B-11	$CN^- + ClO_4^- \rightarrow OCN^- + ClO_3^-$	-64.75
A-5	$2O_3(aq) + OH^- \leftrightarrow 3.5O_2(g) + H^+ + 2e^-$	-45.63	B-12	$CNCl(g) + H_2O \leftrightarrow OCN^- + Cl^- + 2H^+$	-29.58
			B-13	$CNCl(g) + 2OH^- \leftrightarrow CNO^- + Cl^- + H_2O$	-67.75
			B-14	$CNO^- + 3H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + HCO_3^- + OH^-$	153.96

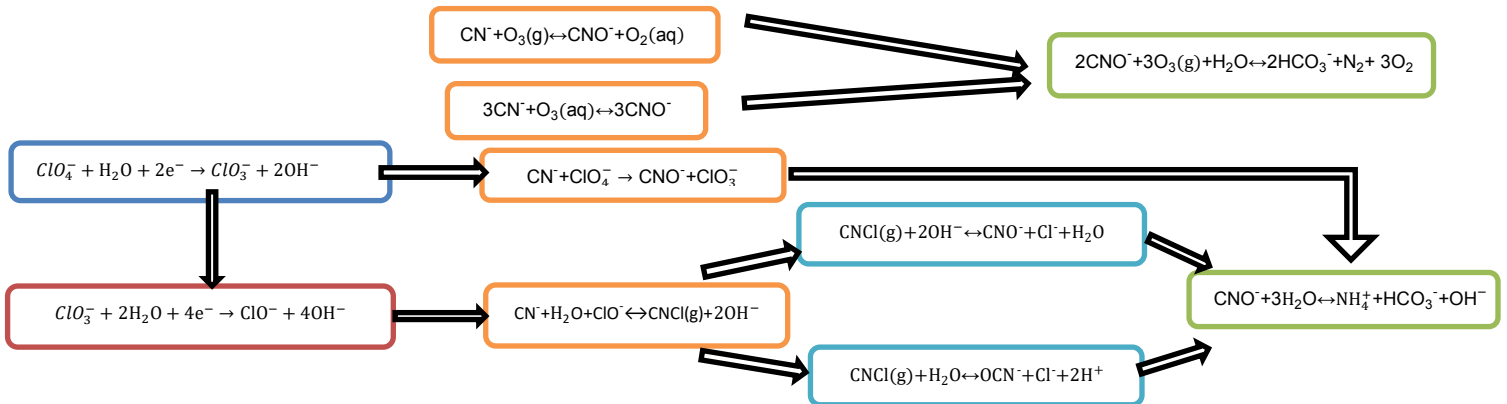
Los valores reportados en la tabla son para reacciones que se llevan a cabo a condiciones atmosféricas.

De acuerdo a los datos de la Tabla IX, se observó que al analizar los valores del cambio de energía libre de Gibbs de formación la reacción **A-2**, donde el cianuro es degradado por ozono disuelto es termodinámicamente más favorable;  $\Delta G = -235$  kcal/mol, (reacciones principales), siendo una reacción exotérmica ( $\Delta H = -238$  kcal) y espontánea; sin embargo, está limitada en gran medida por la solubilidad que tiene el gas. La reacción A-1 es favorecida en la columna empacada ya la solubilidad es beneficiada por la cabeza hidrostática en comparación con el uso del reactor en donde el contacto se limita al tamaño de las burbujas de ozono y a la baja altura del mismo (0.2 m).

De manera preliminar en la reacción esencial para la formación de  $ClO^-$ , el cuál es un agente oxidante que genera diferentes especies a partir de cloruro para la interacción con el cianuro durante la cloración alcalina, se observó que hay una fase previa (reacción **B-7**) que es la formación del ion perclorato, termodinámicamente factible de acuerdo también a lo observado en el diagrama de Pourbaix (Fig. 6.7) en valores superiores a 0.5 V, sin embargo la predominancia del  $ClO_4^-$  no impide la formación en menor concentración de especies como el  $ClO^-$  (ya sea por interacción con ozono o con el oxígeno presente en el aire) y de la molécula del cloro como gas o disuelta en el medio, que por su probable cinética si se producen y reaccionan de manera inmediata con cianuro formando CNCl.



De acuerdo a lo expuesto el mecanismo de reacción global propuesto es mostrado en la Figura 6.17.



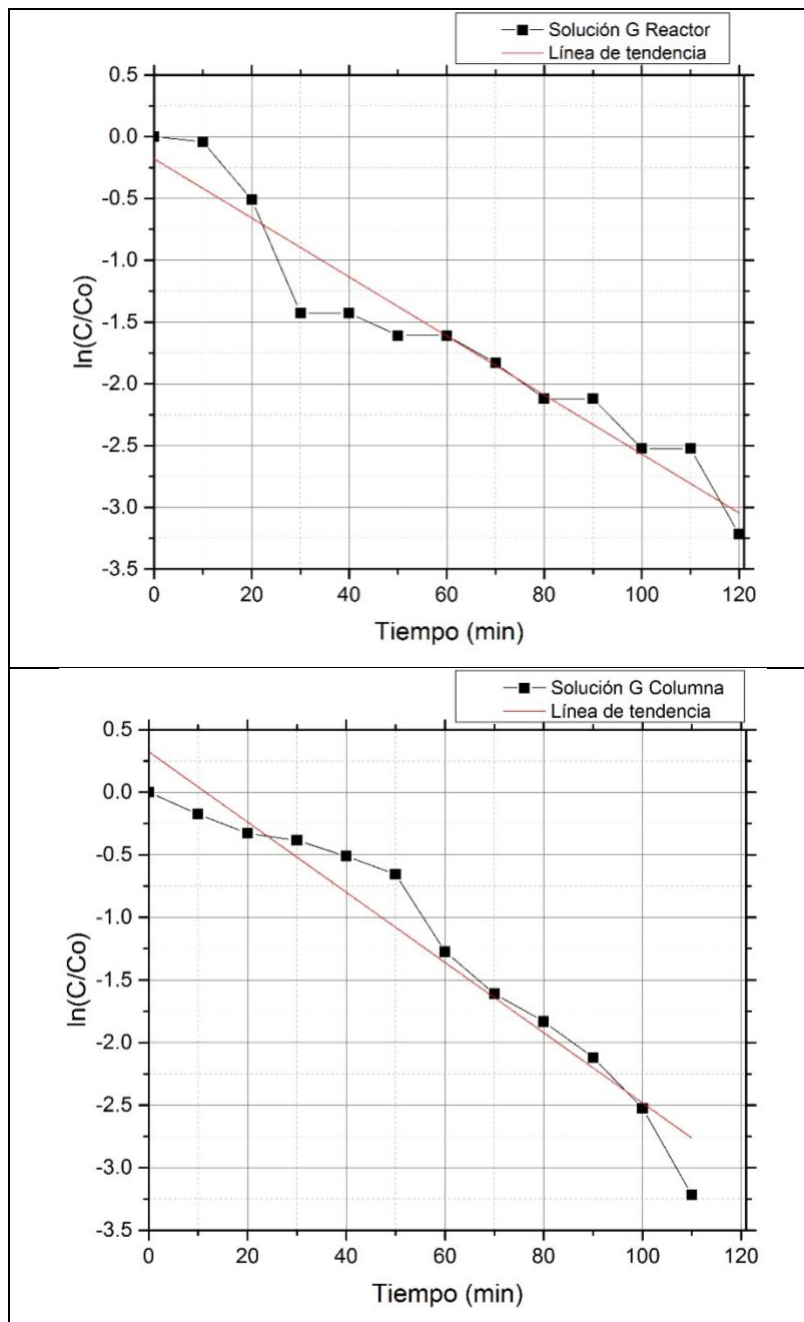
**Figura 6.17** Mecanismo global de reacciones propuesta en el proceso de degradación de cianuro con ozono y cloruro de sodio.

El proceso inicia con la oxidación de las especies presentes en la solución (cianuro en la sintética y cianuro-metales en la solución real) con ozono; produciendo hipoclorito, clorito, clorato y perclorato para favorecer la cloración alcalina por un lado y la interacción directa representada por las reacciones **A-1** y **A-2**.

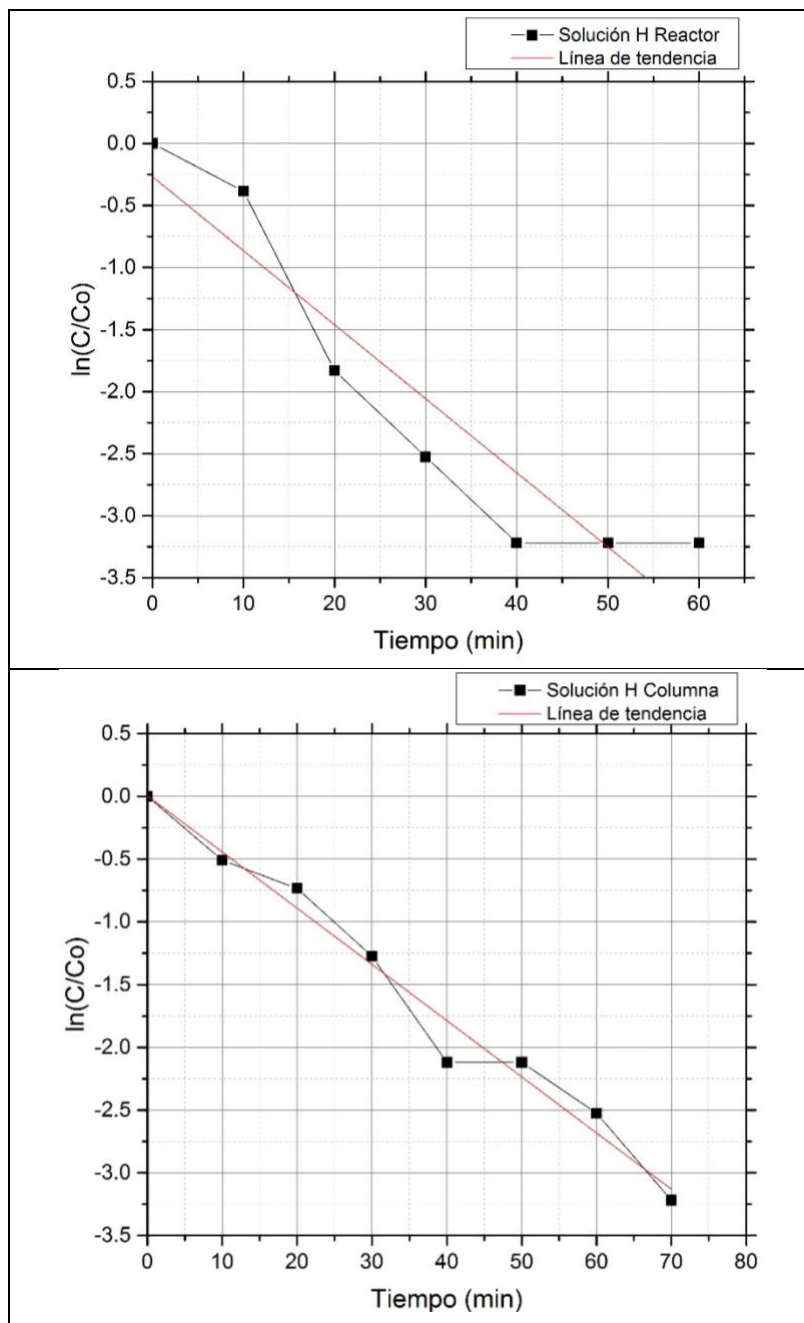
El cloruro de cianógeno, producto directo de la cloración alcalina se hidroliza para la formación de cianato evitando la acción tóxica de esta especie; un exceso de cloro evita la intervención del amoníaco formado y garantiza la eliminación de impactos al medio ambiente, sin embargo, el  $\Delta G$  de la reacción **B14** (segunda reacción en cuadro verde es muy alto comparado con el  $\Delta G$  de la reacción **A7**, por lo que en presencia de  $CNO^-$  y  $O_3$  el mecanismo favorece a esta última.

### 6.7.2 Modelo cinético

Las soluciones sintéticas con mayor degradación de cianuro en el menor tiempo posible fueron **G** (con un flujo de ozono de 0.8 L/min, sin NaCl) y **H** (con un flujo de ozono de 0.8L/min y 0.017M de NaCl), el comportamiento del proceso se muestra en las Figuras 6.18 y 6.19 con el valor de k (el desarrollo completo del cálculo se reporta en el apéndice D, método integral) para primer orden de reacción aparente, grado que derivado de un análisis comparativo (orden 0,1 y 2), ajusta con mayor precisión los datos experimentales obtenidos con el valor de  $R^2$  próximo a 1, cabe mencionar que en esta etapa se consideró que el proceso es representado por una reacción global de un solo grado .



**Figura 6.18.** Ajuste lineal del comportamiento del proceso de degradación de  $\text{CN}^-$  en soluciones sintéticas, para una reacción aparente de primer orden (a la izquierda solución sin NaCl y a la derecha solución con una concentración de [0.017M] de NaCl).



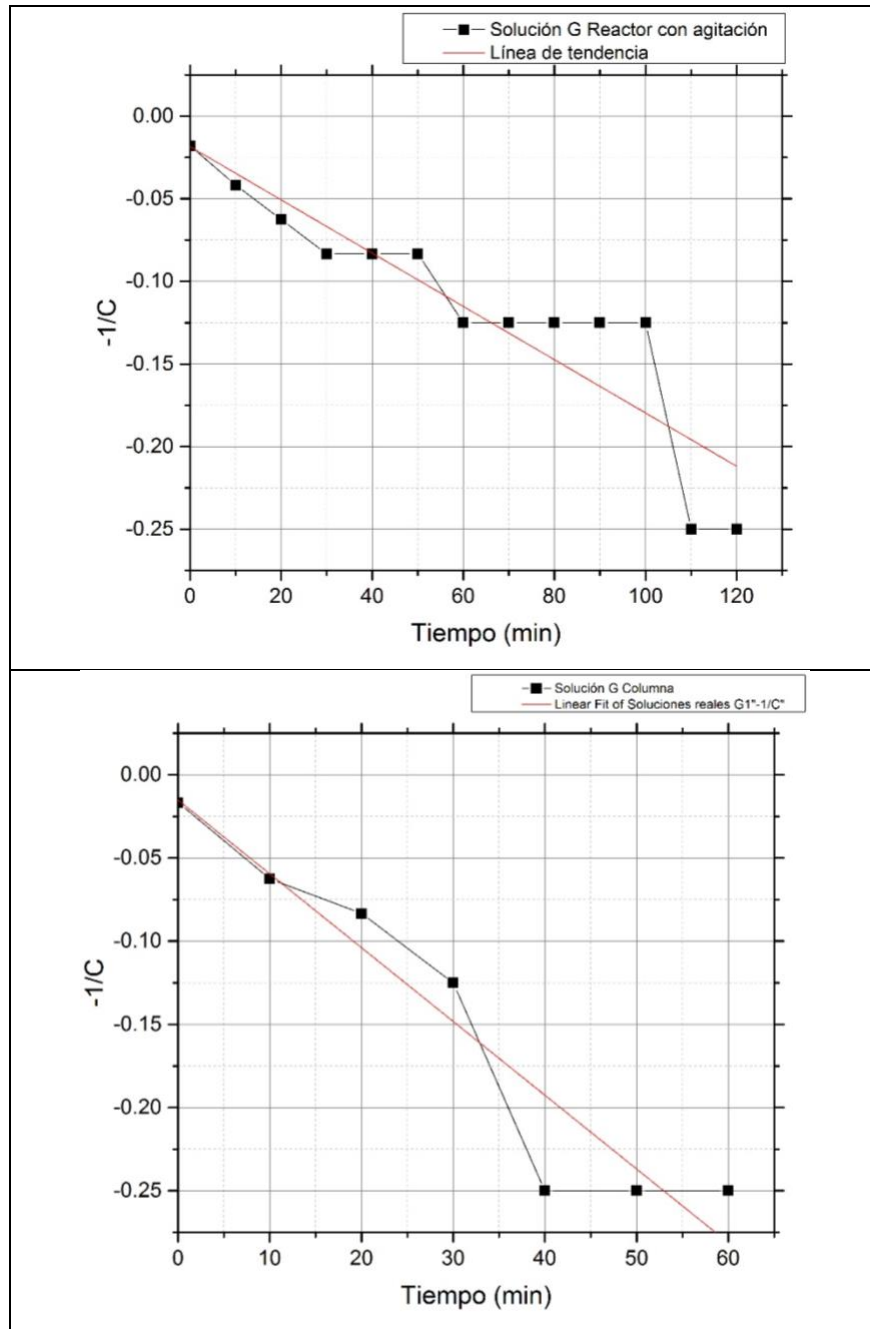
**Figura 6.19.** Ajuste lineal del comportamiento del proceso de degradación de CN<sup>-</sup> en soluciones sintéticas, para una reacción aparente de primer orden (arriba solución 0.017M de NaCl en un reactor y a la derecha solución 0.017M de NaCl en una columna).

El orden de reacción aparente calculado es únicamente de referencia y considerado constante, sin embargo, el proceso de degradación propuesto (ozono-cloruro de sodio) es un sistema multi reaccionante y requiere un análisis con mayor detalle; por lo observado en la Figura 6.18, en las soluciones sin interacción de cianuro-cloro-ozono (solución G), el orden global de reacción es el mismo y los valores de las constantes son parecidos sin importar el equipo que se usa (solución

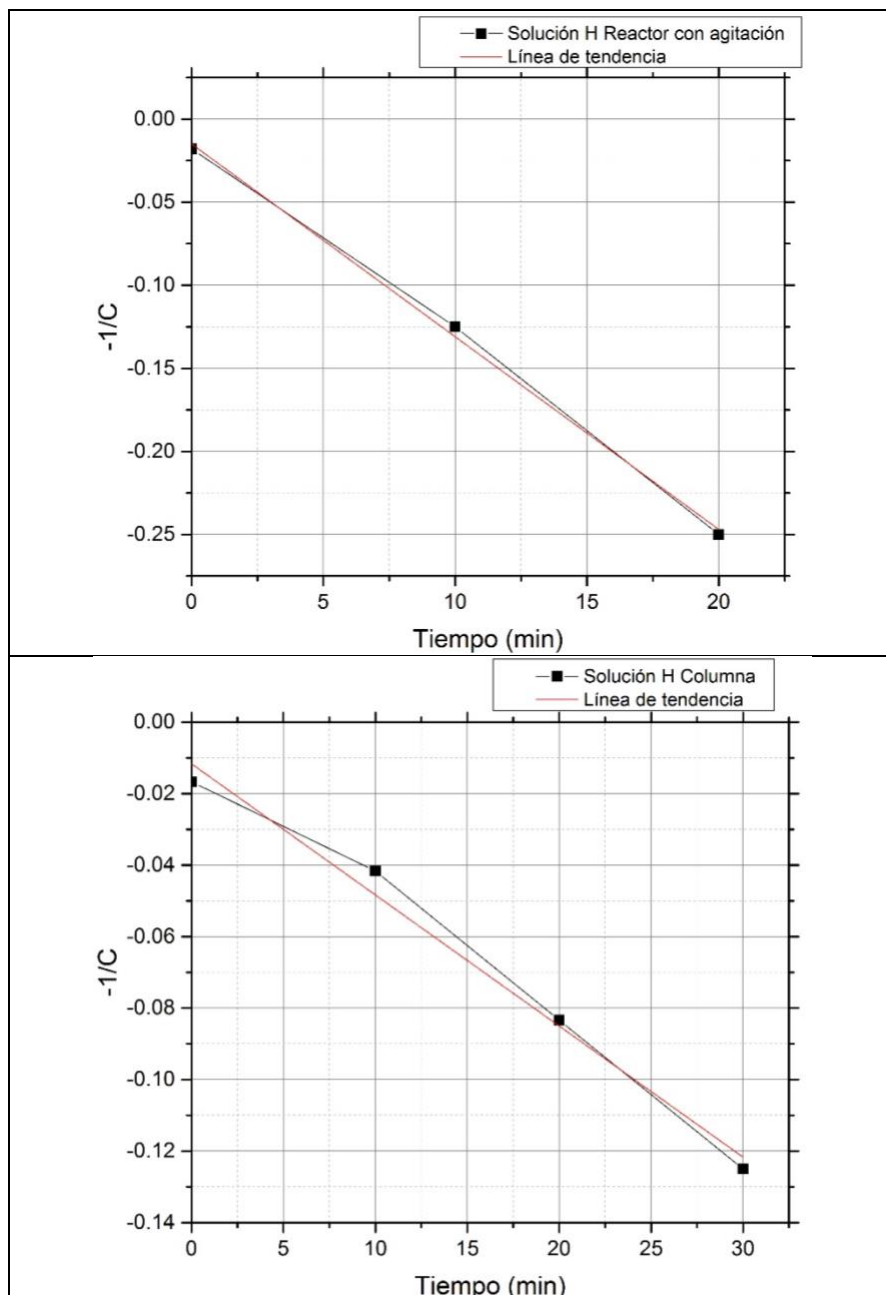
G,"reactor":0.024-"columna":0.028) lo que implica que el proceso no está limitado significativamente por la transferencia de masa.

Por lo contrario, se comparó la solución G con la solución H y se observó que las constantes de velocidad son mayores con la presencia de cloruros, en el caso concreto de la solución H el dispositivo utilizado para favorecer la transferencia de masa (columna) presenta un valor menor al calculado en el reactor agitado, lo que indica menor homogeneidad al aumentar la zona de contacto gas-líquido (favorecer la reacción **A-1**) ya que no se modifica favorablemente la cinética aparente del sistema; en cambio para la interacción sólo de ozono-cianuro (solución G) los empaques si favorecen una degradación completa del contaminante en 120 minutos, evento que no ocurre en el reactor agitado en el mismo tiempo de residencia (reportado en la Figura 6.18).

Las soluciones reales que presentaron mayor degradación de cianuro en menor tiempo fueron las mismas que en soluciones sintéticas: con un flujo de ozono de 0.8 L/min sin NaCl (G) y con un flujo de ozono de 0.8L/min-0.017M de NaCl (H), en las Figuras 6.20 y 6.21 se observa el ajuste lineal con un orden de reacción aparente igual a 2 aparentemente por la presencia de metales y el valor de k (pendiente), considerando que en las soluciones sintéticas se da un proceso de reacción aparente de orden 1.



**Figura 6.20.** Ajuste lineal del comportamiento del proceso de degradación de  $\text{CN}^-$  en soluciones reales, para una reacción aparente de segundo orden



**Figura 6.21.** Ajuste lineal del comportamiento del proceso de degradación de  $CN^-$  en soluciones reales, para una reacción aparente de segundo orden

Las soluciones reales sin y con interacción de cianuro-cloro-ozono (solución G y H respectivamente) presentan un orden aparente de reacción de segundo grado respecto a la concentración de cianuro y una constante de velocidad que aumenta en la solución G, sin agitación (0.00084) ver apéndice G < agitación (0.0016) < columna (0.044), lo que indica que en este sistema el aumentar la zona de contacto gas-líquido (favorecer la reacción **A-1**) y/o homogenizar el sistema constantemente si modifica significativamente la cinética global del sistema, acelerando el proceso de degradación del cianuro. Por otra parte, en la solución H la constante de velocidad es tres veces mayor en el reactor

con agitación que en la columna por lo que la presencia de cloruros por si misma acelera en gran medida el proceso de degradación sin la intervención de los empaques para aumentar el área de contacto. Sin embargo, el modelo con orden variable no describe completamente el proceso de degradación por lo que se propuso el manejo de datos a través de un orden variable descrito en la sección 6.7.3.

### 6.7.3 Orden variable

La degradación de cianuro en soluciones residuales provenientes del proceso de lixiviación de plata a partir de soluciones ozono-cloruro de sodio es rápida los primeros minutos, sin embargo su velocidad disminuye a medida que se produce la reacción, para después dar paso a una pseudo estabilidad dependiente en primer término por la adición de NaOH y la reacción de ozono como reactivo limitante con especies minerales y metálicas que están presentes en solución, favoreciendo la posible formación de carbonatos y evitando la oxidación a cianato de forma temporal.

Una vez evaluados los modelos cinéticos para cero, primer y segundo orden, se observó que, de forma aparente en soluciones sintéticas y reales, los datos experimentales se aproximaban a un orden uno y dos respectivamente, sin embargo, se observó que se requiere un análisis desde otra perspectiva para evaluar si hay mejores ajustes a las líneas de tendencia en todos y cada uno de los puntos del sistema.

Por tal motivo se planteó el modelo de orden variable expuesto por Levenspiel, donde los datos se ajustan bien a un orden de reacción a concentraciones altas y a otro orden de reacción a concentraciones bajas, descrito de forma general en la siguiente ecuación lo que físicamente representa una clara dependencia del sistema al cianuro:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A^m}{1 + k_2 C_A^n}$$

El valor para n y m fue igual a 2 y 1 respectivamente, donde se obtuvo la comparación del modelo y los datos experimentales para las soluciones reales en el reactor agitado y la columna, como se muestran a continuación en las Figura 6.22 y 6.23 (Las gráficas y tablas completas se reportan en apéndice H).

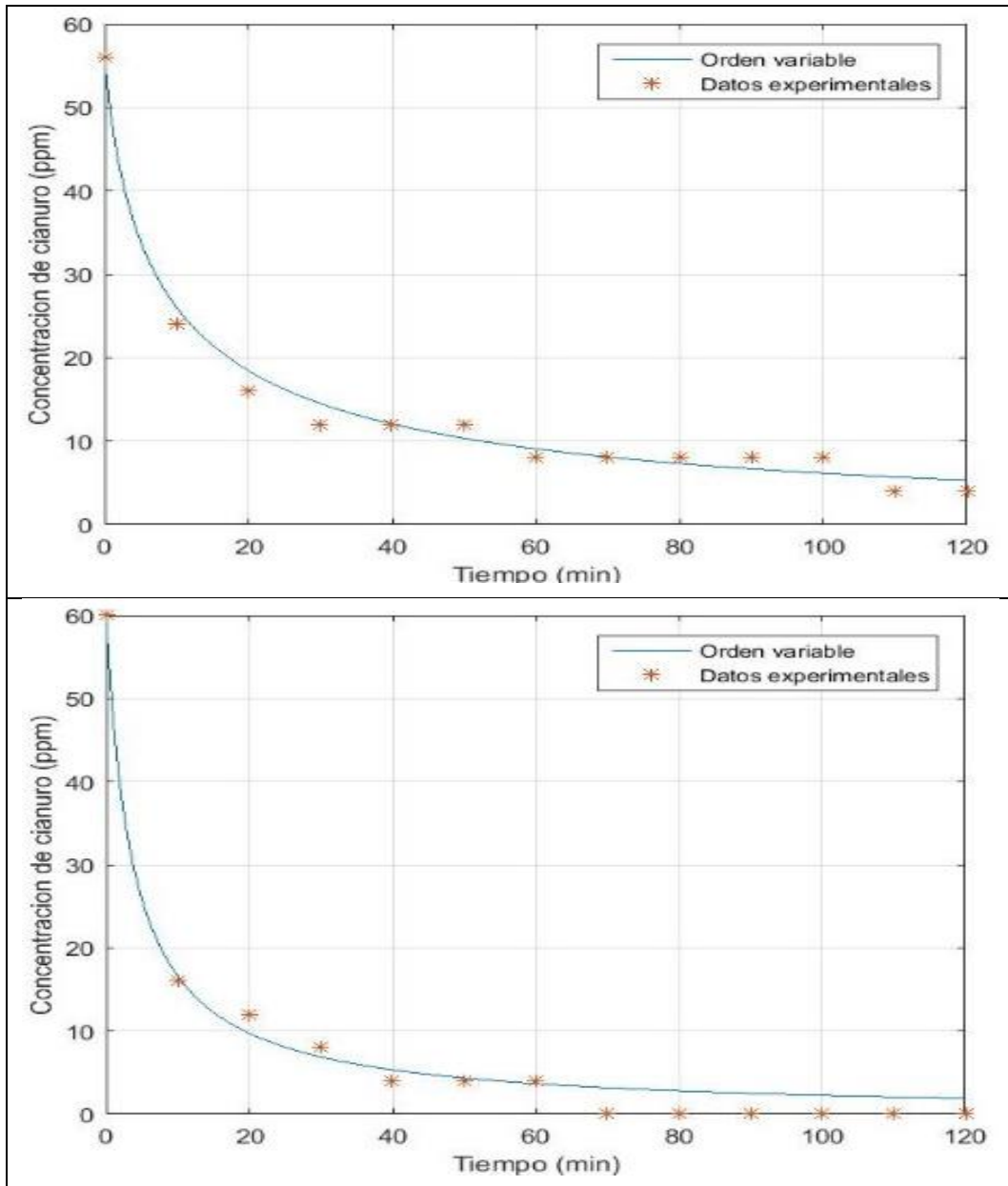
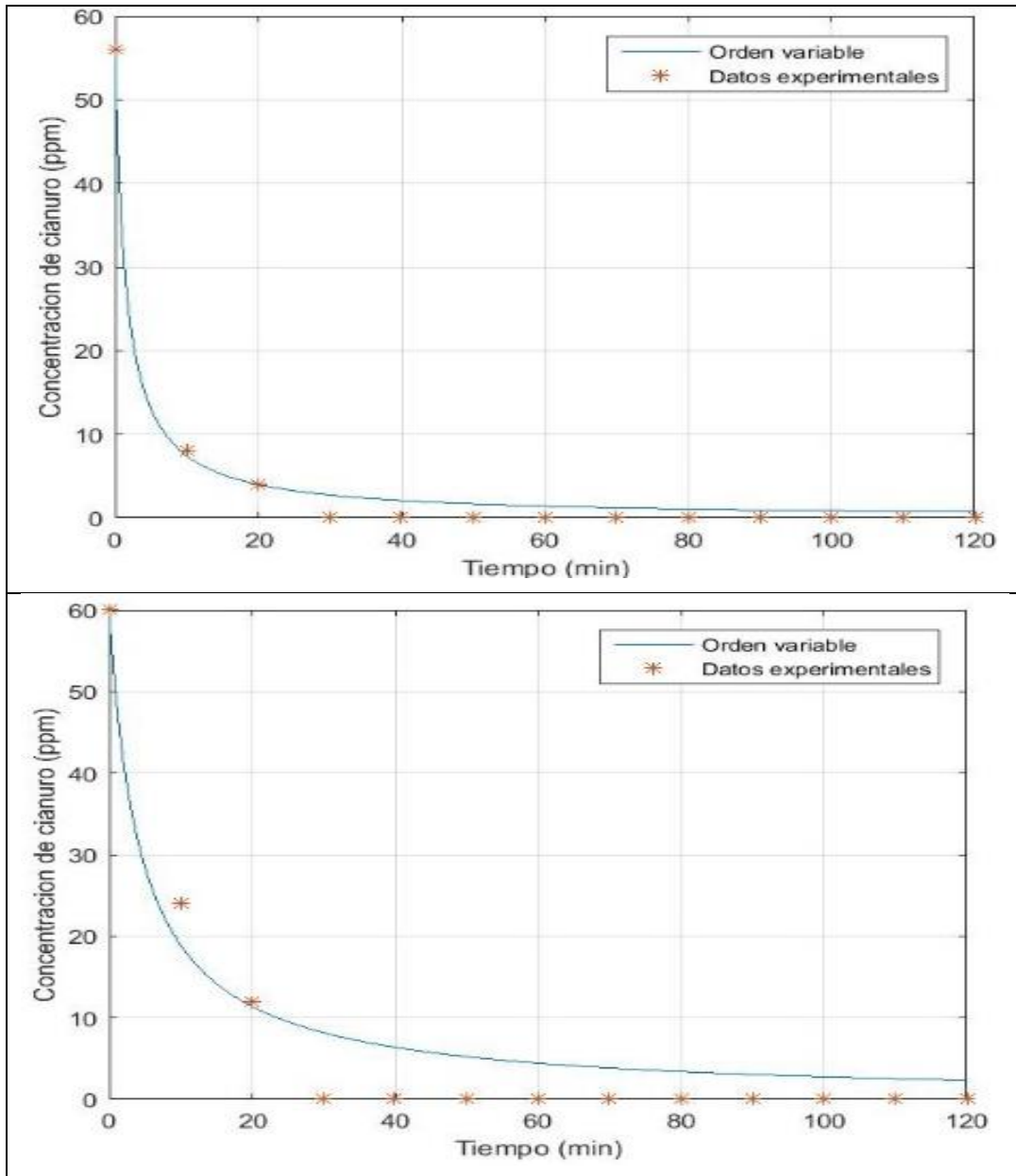


Figura 6.22. Degradación de cianuro con el modelo de orden variable, solución sin NaCl (arriba reactor agitado y a bajo columna).





**Figura 6.23.** Degradación de cianuro con el modelo de orden variable, solución con una concentración de [0.017M] de NaCl (arriba reactor agitado y a bajo columna).

El modelo de orden variable ( $m=2$ ,  $n=1$ ), describe de manera adecuada el comportamiento del cianuro presente en la solución en la columna y reactor con NaCl; donde como se observa en la figura 6.23 ocurre una cinética rápida y la degradación del 100% de cianuro libre es llevada a cabo en tiempos de operación cortos, donde la adición de NaOH no es necesaria para controlar el pH. La presencia de cloruros cambia definitivamente la naturaleza de la reacción, lo cual queda en evidencia al usar este modelo.

## 6.8 Eficiencia energética

Las reacciones tomadas en cuenta para comparar la eficiencia energética de oxidación de cianuro en función del sistema de generación de ozono utilizado se presentan en la Tabla X. El consumo energético del ozonificador es de 174Wh (de acuerdo al fabricante: Bastek).

**Tabla X.** Reacciones principales en el ozonificador y en la columna

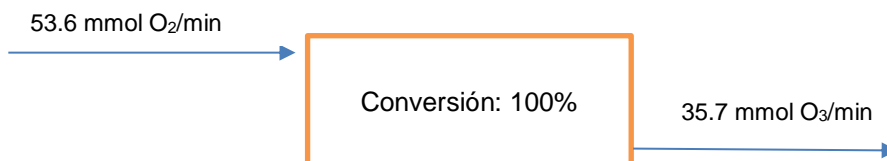
Reacción	$O_2 \xrightarrow{h\nu} O+O$	$O_2+O \rightarrow O_3(g)$	$CN^-+O_3(g) \leftrightarrow CNO^-+O_2(aq)$
ID	A-1	A-2	A-3

Balance general de materia en la columna para la solución residual con una concentración inicial de 60 ppm  $CN^-$  (este análisis fue realizado dos meses después de la primera prueba donde se obtuvo una concentración de cianuro libre de 100 ppm por lo que ocurrió degradación natural no controlada).



$$\text{Consumo de energía} = \frac{\text{Energía empleada por el ozonificador}}{CN^- \text{ degradado}} = \frac{174wh / (40min) \left( \frac{1h}{60min} \right)}{2.077mmolCN^-} = 261 \frac{w}{mmolCN^-}$$

Balance general de materia en el ozonificador



$$\text{Relación de oxígeno – cianuro} = \frac{53.6 mmolO_2}{2.1 mmolCN^-} = 25.8 \frac{mmolO_2}{mmolCN^-}$$

De manera evidente al proceso se le adiciona ozono en exceso para garantizar la degradación del cianuro a pesar de la presencia de otras especies con las que puede interactuar, lo que implica un mayor requerimiento de oxígeno, motivo por el que se debe considerar la recirculación de ozono para un mejor aprovechamiento energético o una columna más alta.

## CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

La degradación de cianuro proveniente del proceso de lixiviación de plata se realizó de forma eficiente a través del tratamiento con la mezcla ozono (0.8 L/min)-cloruro de sodio [0.017M], obteniendo una degradación del 100%.

Se estableció la concentración de cloruro de sodio para la oxidación total de cianuro libre en soluciones sintéticas y se validó en soluciones reales.

La columna empacada degradó el 100% de cianuro libre en la solución real en 40 minutos, mientras que el reactor sin agitación tardó 70 minutos en obtener el 93.3% de remoción del mismo compuesto; por lo que se observó que la transferencia de ozono gas se vio favorecida con los empaques y se tradujo en menor tiempo de proceso y mayor eficiencia en la degradación, sin embargo la degradación completa en el reactor agitado ocurrió en 30 minutos lo que implica una mayor homogeneidad en la solución misma que se traduce en una cinética más rápida.

El orden de reacción aparente calculado es únicamente de referencia, ya que el proceso de degradación propuesto ( $\text{NaCl-O}_3$ ) es un sistema multi reaccionante por lo que se debe medir la concentración por especie para tener valores específicos; estudio que se sugiere llevar a cabo en futuras investigaciones. Para evitar la interferencia ocasionada por la adición de NaOH observada durante las pruebas con las soluciones reales y así hacer más rápida la cinética de la degradación de cianuro se observó que se debe elevar el pH inicial a 11.

El modelo de orden variable con m y n igual a 2 y 1 respectivamente, se desarrolló de forma detallada mejorando el ajuste en concentraciones bajas, describiendo el proceso general de mejor forma que en el tratamiento de datos considerando la reacción aparente de un solo orden para el comportamiento en el reactor y la columna, sin y con la presencia de cloruros (Solución G y H), al incrementar el número de parámetros hay un mejor ajuste.

Se recomienda el desarrollo de un estudio completo desde el punto de vista económico y energético entre los sistemas de agitación y la columna empacada para establecer de forma cuantitativa las diferencias de ambos, donde se necesita de 25.8 mmol de oxígeno por cada mmol de  $\text{CN}^-$ .

## CAPÍTULO 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Álvarez, R. (2005). *Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro*. Oviedo, España: Universidad de Oviedo.
- Ambiente, M. d. (14 de Junio de 2013). *Ministerio del Ambiente*. Obtenido de Ministerio del ambiente: <http://www.ambiente.gob.ec/uso-de-cianuro-un-alternativa-viable-para-actividades>
- Andrews, D. R. (2009). Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. *Power Sources*, 124-129.
- Buerhend, O. R. (2010.). *Estudio de velocidades y arrastre de sólidos en empresas de Mezclado de lodos de perforación*. Ciudad de México: Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Burbano, D. (2010.). Estudio de métodos químicos de remoción de cianuro presente en residuos de cianuración provenientes del proceso de extracción de oro de veta en el departamento de Nariño. *Revista Luna Azul* 31, 8-16.
- CAMIMEX. (2018). *Informe anual- CAMIMEX*. Obtenido de CAMIMEX (Cámara minera de México): <https://www.camimex.org.mx/index.php/secciones1/publicaciones/informe-anual/informe-anual-2018/>
- Carranza, F., & Zambrano, F. (2014). *Influencia de la dosificación de cloro y peróxido de Hidrógeno sobre el contenido final de cianuro total en el tratamiento de aguas en minera Yanacocha*. Peru: Facultad de Ingeniería Nacional de Trujillo.
- Carrillo, F. (2000). Cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings: reaction kinetics. *Minerals engineering*, 541-548.
- Castañeda, A. (2014.). *Procesos de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de aguas de la industria del petróleo*. Medellín: Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Gravito.
- Gaviria, A., & Meza, L. (2006). Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales. *Dyna*, 31-44.
- Geankoplis, C. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Ciudad de México: Compañía editorial Continental, S.A. de C.V.,.
- Gómez, L. P. (2012). *Degradación de cianuros mediante oxidación. Proyecto Master en Química y desarrollo sostenible*,. Oviedo: Universidad de Oviedo, Tesis Doctoral.
- Guevara, J. (2009). *Cinética de la reacción química del ozono y los complejos cianurados en las aguas residuales provenientes de las empresas recuperadoras de oro*. Guayaquil, Ecuador: Universidad de Guayaquil.
- Hilson, G. M. (2005). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*, 1158-1167.
- Jinshan, L., & Miller, J. (2007). Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy*, 279-288.
- Juárez M. R. (2015). *Modelado de un reactor de lixiviación para el proceso de extracción de metales contenidos en minerales de baja ley*. Ciudad de México: UAM Azcapotzalco.
- López, T., & Rivas, V. (2015). *Anuario Estadístico de la minería Mexicana*. Ciudad de México: Servicio Geológico Mexicano.
- Luna, R. M. & Lapidus, G.T. (2000). Cyanidation kinetics of silver sulfide. *Hydrometallurgy* (56), 171-188.

- Mamani, E. (2014). *Implementación de procesos de destrucción de cianuro de los efluentes de la minería artesanal en la rinconada*. Peru: Universidad Nacional de San Agustín.
- Martínez, F. (2007). *Adaptación del concepto de Hiperzonización a una hidrolavadora y construcción del prototipo*. Cholula, Puebla: Tesis Licenciatura. Ingeniería Mecánica. Departamento de Ingeniería Industrial y Mecánica, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Universidad de las Américas Puebla.
- McCabe, L. W. (2007). *Operaciones unitarias en Ingeniería Química*. Ciudad de México: Mc Graw Hill.
- McCabe, W., Smith, J., & Harriot, P. (2002). *Operaciones unitarias en Ingeniería Química*. México: McGraw-Hill.
- Muñoz, M. J. (29 de Noviembre de 2011). Construcción de los diagramas de Pourbaix para los sistemas metal-agua. Valencia, Comunidad Valenciana, España.
- Murthy, P. D. (1996). Leaching of gold and silver from Miller Process dross through non-cyanide leachants. *Hydrometallurgy* (42), 27-33.
- Nava Alonso, F., Elorza Rodríguez, E., Uribe Salas, A., & Pérez Garibay, R. (2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración. *Revista de Metalurgia* 43(1), 20-28.
- Nava, F., Uribe, A., & Elorza, E. (2008). *Academia*. Obtenido de Eliminación de cianuro por oxidación con ozono-Experiencia del CINVESTAV:  
[http://www.academia.edu/25812334/ELIMINACION%3%93N\\_DE\\_CIANURO\\_POR\\_OXIDACION%3%93N\\_CON\\_OZONO\\_-EXPERIENCIA\\_DEL\\_CINVESTAV\\_-CYANIDE\\_DESTRUCTION\\_BY\\_OZONE\\_OXIDATION\\_-CINVESTAV\\_EXPERIENCE](http://www.academia.edu/25812334/ELIMINACION%3%93N_DE_CIANURO_POR_OXIDACION%3%93N_CON_OZONO_-EXPERIENCIA_DEL_CINVESTAV_-CYANIDE_DESTRUCTION_BY_OZONE_OXIDATION_-CINVESTAV_EXPERIENCE)
- NORMA, O. M. (2007). *NOM-SEMARNAT-155-2007, Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata*. Mexico, Ciudad de México, México: Diario Oficial de la federación.
- Örgül, S., & Atalay, Ü. (2002). Reaction Chemistry of gold Leaching in Thiourea Solution for a Turkish gold. *Hydrometallurgy* (56), 71-77.
- Oyama, S. (2000). Chemical and Catalytic properties of ozone. *Catal Rev. Sci. Eng.*, 297-322.
- Roca, A. (2015). *Estudio cinético de la descomposición catalítica de ozono*. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia.
- Sheng, P. P. (2007). Recovery of gold from computer circuit board scarp using aqua regia. *Waste Management & Research*, 25(4), 380-383.



# APÉNDICES

## Apéndice A

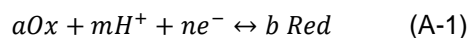
### Diagramas de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix, también conocidos como diagramas de potencial-pH, son representaciones gráficas que muestran las regiones de estabilidad termodinámica de las diferentes especies obtenidas por la interacción de un metal con otras especies químicas en solución acuosa. Los diagramas indican también las condiciones bajo las cuales puede disolver el metal por oxidación formando iones y transformándose en óxidos, hidróxidos, hidruros o sales metálicas que propicien pasivación.

Las representaciones Pourbaix se construyen a partir de los cálculos termodinámicos fundamentados en la ecuación de Nerst, con la cual se muestran tres zonas definidas: 1) una zona donde la especie permanece en forma metálica, 2) el metal pasa a una forma iónica y 3) el metal forma productos con el oxígeno y el hidrogeno.

Los diagramas pueden ser utilizados para predecir las especies que se encuentran en solución a determinadas condiciones de pH y potencial, la composición de los productos generados termodinámicamente y predecir impactos negativos en el medio ambiente provocados por la presencia de especies químicas que se generen durante cualquier proceso y que sean descargas en cuerpos de agua.

Para construir el diagrama potencial-pH (Eh/pH) es necesario partir de cálculos realizados con base en la ecuación de Nernst y la constante de equilibrio de las distintas especies complejadas, recordando que siempre que en una reacción intervienen iones hidrógeno o hidroxilo, el potencial de electrodo varía con el pH, esto es válido para equilibrios como el siguiente:



Donde:

Ox es la especie oxidada

Red es la especie reducida

Por la ecuación de Nernst se tiene:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a [H^+]^m}{[Red]^b} \quad (A-2)$$

Donde:

$E^0$  =Potencial estándar del par Ox/Red, F= Constante de Faraday, R=Constante de los gases,  
n= Cantidad de mol de electrones que participan en la reacción.

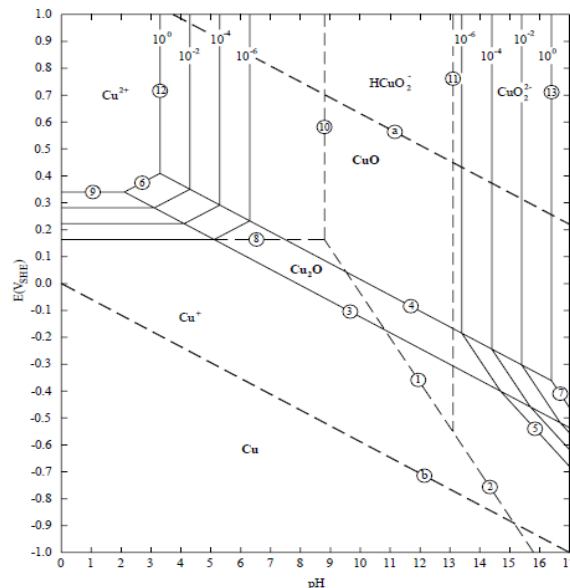
Para lograr la representación bidimensional de la relación E/pH es necesario fijar el cociente

$$\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \quad (\text{A-3})$$

Los pasos a seguir para la construcción de un diagrama de Pourbaix son los siguientes:

- Investigar y recopilar los valores de las energías libres de Gibbs de formación estándar ( $\Delta G_f^\circ$ ) de todas y cada una de las especies implicadas en el sistema.
- Registro de las ecuaciones de todas las reacciones en las que intervienen las especies.
- Calcular las condiciones de equilibrio de las distintas reacciones.
- Realizar la representación del diagrama de Pourbaix (manualmente o a través de un software).

En la figura 2.4 se muestra como ejemplo el diagrama Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25 °C.



**Figura A.1** Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25 °C (Muñoz, 2011).

En el caso del sistema cobre-agua, el número de reacciones es 28 y se agrupan de la siguiente manera.

- Reacciones electroquímicas con  $H^+$ . Estas reacciones dependen tanto del potencial como del pH (**líneas oblicuas**, lo que indica que E es una función del pH).
- Reacciones electroquímicas sin  $H^+$ . Estas reacciones dependen del potencial y son independientes del pH (**líneas horizontales**, E es independiente del pH).



- Reacciones químicas con  $H^+$ . Estas reacciones son independientes del potencial y dependen del pH (**líneas verticales**, pH es independiente de E).
- Reacciones químicas sin  $H^+$ . Estas reacciones son independientes tanto del potencial como del pH (Este tipo de reacciones no se representan en un diagrama de Pourbaix, pero se consideran para calcular las condiciones de equilibrio de los otros tres tipos de reacciones).

Dentro de cada uno de los cuatro tipos de reacciones existe la sub clasificación:

- Reacciones homogéneas, con todas las especies solubles (**líneas discontinuas finas**).
- Reacciones heterogéneas en las que intervienen dos sustancias sólidas (**líneas continuas**).
- Reacciones heterogéneas en las que sólo interviene una sustancia sólida (**Líneas continuas**).

Además de las reacciones del sistema metal-agua en estudio, se consideran las reacciones del agua: descomposición con desprendimiento de oxígeno y descomposición con desprendimiento de hidrógeno (**líneas discontinuas gruesas**; a y b respectivamente).

La introducción de esta herramienta es de vital importancia para el desarrollo del presente trabajo ya que permite visualizar la formación del ion  $Cl^-$  durante el proceso de transferencia de ozono a la solución sintética mismo que servirá para oxidar el  $CN^-$  presente.

## Apéndice B

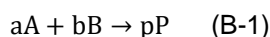
### Cinética química

La cinética química se encarga de predecir la rapidez de las reacciones químicas y estudia los factores que influyen en ella durante un proceso químico. Los factores son, la temperatura, los cambios de concentración de reactantes, adición de catalizadores, modificación del pH; constante dieléctrica, fuerza iónica, entre otros.

La finalidad de la cinética química está en la síntesis química o microbiológica de productos empleados en la industria, investigación de mecanismos de reacción, conservación de estratos, materias primas, productos químicos o alimentos, estabilidad e incompatibilidad, el proceso de absorción, distribución y eliminación de fármacos.

Las reacciones químicas pueden ser homogéneas o heterogéneas. Las reacciones homogéneas son aquellas que tienen lugar en una sola fase, es decir fase gaseosa o en fase líquida, mientras que las reacciones heterogéneas se producen en más de una fase. El tiempo de reacción depende del área de la superficie expuesta a la mezcla de reacción. Esta superficie puede ser la pared interna del recipiente de reacción o la de un catalizador sólido. Si la reacción es homogénea la rapidez de reacción no se ve afectada por el área de superficie expuesta a la mezcla de reacción.

La rapidez de reacción se expresa como el cambio de la concentración de un reactante o producto en función del tiempo. Las unidades de la rapidez son generalmente moles por litro por segundo, para las reacciones en solución, y moles por centímetro cúbico por segundo para los procesos en fase gaseosa. Por ejemplo, considerando la siguiente reacción:



Para esta reacción la rapidez se expresa como:

$$r = \frac{1}{a} \frac{-d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{-d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} \quad (\text{B-2})$$

Donde

$r$ =rapidez de la reacción,  $[A]$  y  $[B]$  representan las concentraciones de los reactantes, y  $[P]$  indican la concentración del producto en moles por litro.

La rapidez viene dada por la siguiente relación

$$r = \frac{1}{a} \frac{-d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{-d[B]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (\text{B-3})$$

Donde  $k$  es la constante de rapidez de la reacción.

La rapidez de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactantes elevadas a una potencia, por lo que es conveniente hablar de orden de reacción.

$$r = k[A] \quad (\text{B-4})$$

En el caso esquematizado en la ecuación B-4, decimos que la reacción es de primer orden, ya que la potencia a la cual esta elevada la concentración es igual a uno.

$$r = k[A]^2 \quad (\text{B-5}), \text{ esta es una reacción de segundo orden, así como: } r = [A][B]$$

$$\text{Entonces en general: } r = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (\text{B-6})$$

Donde  $n = \alpha + \beta$ ,  $n$  es el orden total de la reacción.

El orden de reacción es estrictamente una magnitud experimental, que depende exclusivamente de la forma en que la rapidez se relaciona con la concentración de reactantes. Cada etapa en el mecanismo de una reacción se denomina reacción elemental; por lo tanto, una reacción compleja tiene dos o más etapas elementales. A fin de establecer cuantas moléculas intervienen en una reacción elemental se introduce el término molecularidad. Esta representa una deducción del número de moléculas que participan en una reacción química elemental.

Si en una reacción hay exceso de uno de los reactantes, de forma tal que su concentración no cambia apreciablemente a medida que transcurre el tiempo, la investigación cinética no revela dependencia alguna de rapidez respecto a la concentración de esa sustancia.

El resultado es un orden diferente al real llamado pseudo orden.

## Apéndice C

### Cálculo de la altura de la columna

Flujo del gas:

$$0.0293 \frac{lb}{sft^2} * \left(0.453 \frac{kg}{lb}\right) * \left(\frac{1ft}{0.3048m}\right)^2 = 0.143kg/s.m^2$$

Flujo de Ozono

$$0.143 \frac{kg}{s.m^2} * \left(\frac{0.001622 kg/min}{0.00696 kg/min}\right) = 0.0333 \frac{kg}{s.m^2}$$
$$N_A = 0.0333 \frac{kg}{s.m^2} * \left(\frac{1kmol}{48kg}\right) * \left(\frac{60s}{1min}\right) = 0.04167 \frac{kmol}{m^2min}$$

Parte superior de la columna

$$(y_A - y_{Ai})_{Dom} = \left(\frac{0.039}{0.23}\right) = 0.171$$

En el fondo de la columna

$$(y_A - y_{Ai})_{Fon} = \left(\frac{0.507}{0.24138}\right) = 0.21$$
$$(y_A - y_{Ai})_{Prom} = \frac{0.171 + 0.21}{2} = 0.191$$

Constante en el gas

$$k_y = \frac{N_A}{0.191} = \frac{0.04167 \frac{kmol}{m^2min}}{0.191} = 0.2185 \frac{kmol}{minfraccionmolar.m^2}$$
$$(y_A - y_{Ai})_{IM} = \frac{(y_A - y_{Ai})_{Fon} - (y_A - y_{Ai})_{Dom}}{\ln \frac{(y_A - y_{Ai})_{Fon}}{(y_A - y_{Ai})_{Dom}}} = \frac{0.21 - 0.171}{\ln \frac{0.21}{0.171}} = 0.19$$
$$k_y = \frac{N_A}{0.19} = \frac{0.04167 \frac{kmol}{m^2min}}{0.19} = 0.2193 \frac{kmol}{minfraccionmolar.m^2}$$

Flujo del líquido

Suponiendo una relación de

$$\frac{L}{G} = 130$$

$$L = 130 * (0.143kg/sm^2) = 18.6044 \frac{kg}{m^2s}$$

Del balance de materia en D tenemos 50.0111mol/min

Flujo de Ozono

$$18.6044 \frac{kg}{s.m^2} * \left(\frac{0.01125mol/min}{50.011mol/min}\right) = 0.004185 \frac{kg}{s.m^2}$$
$$N_L = 0.004185 \frac{kg}{s.m^2} * \left(\frac{1kmol}{48kg}\right) * \left(\frac{60s}{1min}\right) = 0.00523 \frac{kmol}{m^2min}$$

Parte superior de la columna

$$(x_A - x_{Ai})_{Dom} = \left(\frac{0}{0.05}\right) = 0$$

Parte inferior de la columna

$$(x_A - x_{Ai})_{Fon} = \left(\frac{0.000017}{0.1337}\right) = 0.000225$$

$$(x_A - x_{Ai})_{Prom} = 0.000225$$

Constante en el líquido

$$k_x = \frac{N_L}{0.000225} = \frac{0.005231 \frac{kmol}{m^2min}}{0.000225} = 23.25 \frac{kmol}{minfraccionmolar.m^2}$$

Con a=0.62, para el punto 1

$$pendiente = -\frac{\frac{k_x a}{1-x_1}}{\frac{k_y a}{1-y_1}} = -83.8$$

Con a=0.62, para el punto 2

$$pendiente = -\frac{\frac{k_x a}{1-x_2}}{\frac{k_y a}{1-y_2}} = -87.88$$

Para encontrar el valor de y en el punto 1; cuando x=0.002, y<sub>1</sub>=0.21, x<sub>1</sub>=0.000225 utilizamos la fórmula de la pendiente

$$m = \frac{y - y_1}{x - x_1}$$

$$y = 0.0612$$

Al intersectar la línea de operación con la línea de equilibrio obtenemos:

$$y_{1i} = 0.005x_{1i} = 0.0027$$

Para encontrar el valor de y en el punto 2; cuando x=0.001, y<sub>2</sub>=0.1713, x<sub>2</sub>=0 utilizamos la fórmula de la pendiente

$$m = \frac{y - y_2}{x - x_2}$$

$$y = 0.0835$$

Al intersectar la línea de operación con la línea de equilibrio obtenemos:

$$y_{2i} = 0.0019x_{2i} = 0.0033$$

Fondos

$$(1 - y_A)_{IM} = \frac{(1 - y_{Ai})_{Dom} - (1 - y_A)_{Dom}}{\ln \frac{(1 - y_{Ai})_{Dom}}{(1 - y_A)_{Dom}}} = 0.8885$$

Domo

$$(1 - y_A)_{IM} = \frac{(1 - y_{Ai})_{Fon} - (1 - y_A)_{Fon}}{\ln \frac{(1 - y_{Ai})_{Fon}}{(1 - y_A)_{Fon}}} = 0.91$$

$$(1 - y_A)_{IMprom} = 0.8993$$

$$k'_y = k_y * (1 - y_A)_{IMprom} = 0.197 \frac{\text{kmol}}{\text{minfraccionmolar} \cdot \text{m}^2}$$

Altura de la unidad de transferencia

$$H_G = \frac{V}{k'_y a S} = \frac{G_y}{k'_y a} = 2.18 \text{ m} = 7.15 \text{ ft}$$

Número de las unidades de transferencia

$$N_G = \left( \frac{(1 - y)_{iM}}{1 - y} \right)_{prom} * \int_{x_2}^{x_1} \frac{dy}{y - y_i} = 0.23$$

Altura de la torre

$$z = H_G * N_L = 7.15 \text{ ft} * 0.23 = 1.645 \text{ ft} = 50.34 \text{ cm}$$

## Anexo D

### Determinación de cianuro libre

La determinación de  $\text{CN}^-$  se efectuó a través de la valoración con  $\text{AgNO}_3$ , método ASTM-4500-CN-D.

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{Cianuro} = \frac{(a-b) \cdot 1000}{\text{mL de muestra original}} * \frac{250}{\text{mL de porción usada}} \quad \text{(E-1)}$$

Donde:

a=mL utilizados de  $\text{AgNO}_3$  en la muestra

b= mL utilizados de  $\text{AgNO}_3$  en el blanco

Siguiendo el principio del método para comprobar los resultados en la ecuación E-1 se obtuvo:

$$\text{Ag [mol]} = (\text{Agente titulante } \text{AgNO}_3)(A - B) * \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) \quad \text{(E-2)}$$

Donde:

$\text{AgNO}_3$ [mol/L]

Muestra inicial enviada por la Planta de la Compañía Minera Real del Monte y Pachuca

$$\text{Ag [mol]} = \left(0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) (0.1\text{mL}) \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) = 2 \times 10^{-6} \text{ mol Ag}$$
$$\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN}_2)^-$$

Por estequiometría

$$2 \times 10^{-6} \text{ mol Ag} * \left(\frac{2 \text{ mol CN}^-}{1 \text{ mol Ag}}\right) = \frac{4 \times 10^{-6} \text{ mol CN}^-}{0.1\text{L}} = 4 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left(\frac{26 \text{ g CN}}{1 \text{ mLCN}}\right) = 0.00104 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 1.04 \frac{\text{mg CN}^-}{\text{L}}$$

Para calcular el factor de conversión se utilizó una muestra sintética con una concentración conocida de cianuro ( $100 \frac{\text{mg CN}^-}{\text{L}}$ ) además de una dilución del agente titulante 1:20.

$$\text{Ag [mol]} = \left(0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1}{20}\right) (2.5 \text{ mL}) \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol Ag}$$
$$\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN}_2)^-$$

Por estequiometría

$$2.5 \times 10^{-6} \text{ mol Ag} * \left(\frac{2 \text{ mol CN}^-}{1 \text{ mol Ag}}\right) = \frac{5 \times 10^{-6} \text{ mol Ag}}{0.1\text{L}} = 5 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left(\frac{26 \text{ g CN}}{1 \text{ mLCN}}\right) = 0.0013 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 1.3 \frac{\text{mg CN}^-}{\text{L}}$$

$$\text{Factor de corrección} = \frac{100 \frac{\text{mg CN}^-}{\text{L}}}{1.3 \frac{\text{mg CN}^-}{\text{L}}} = 76.92$$

Por lo tanto para la muestra inicial de la solución real:

$$1.04 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (76.92) = 79.99 \frac{\text{mg CN}^-}{\text{L}}$$

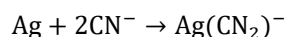
	NaCl [M]	CN <sup>-</sup> [ppm]												
		100	84	72	68	60	52	28	20	16	12	8	4	0
Columna	0	100	84	72	68	60	52	28	20	16	12	8	4	0
	0.017	100	60	48	28	12	12	8	4	0	0	0	0	0
	0.5	100	88	76	72	72	68	68	64	60	56	52	48	44
	0.75	100	88	84	76	64	52	40	40	36	32	32	32	28
	1	100	78	60	56	52	48	36	36	32	32	32	28	24
Reactor	0	100	96	60	24	24	20	20	16	12	12	8	8	4
	0.017	100	68	16	8	4	4	4	0	0	0	0	0	0
	0.5	100	76	72	64	60	56	52	48	44	40	36	32	28
	0.75	100	68	64	60	56	52	48	44	40	36	32	28	24
	1	100	68	56	40	36	36	32	32	28	28	24	24	20
Tiempo[ <b>min</b> ]	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>100</b>	<b>110</b>	<b>120</b>	

### Soluciones reales

Como ejemplo se muestran los cálculos de la solución real en la columna en t=0,10 y 20 minutos.

Inicial

$$\text{Ag [mol]} = \left(0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1}{20}\right) (1.9\text{mL}) \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) = 19 \times 10^{-7} \text{ mol Ag}$$

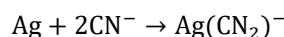


$$\text{Por estequiometría } 19 \times 10^{-7} \text{ mol Ag} * \left(\frac{2 \text{ mol CN}^-}{1 \text{ mol Ag}}\right) = \frac{36 \times 10^{-7} \text{ mol Ag}}{0.1 \text{ L}} = 38 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left(\frac{26 \text{ g CN}}{1 \text{ mL CN}}\right) =$$

$$0.000988 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 0.988 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (76.92) = 76 \frac{\text{mg CN}^-}{\text{L}}$$

10 minutos

$$\text{Ag [mol]} = \left(0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1}{20}\right) (0.5\text{mL}) \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) = 5 \times 10^{-7} \text{ mol Ag}$$

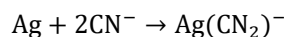


$$\text{Por estequiometría } 5 \times 10^{-7} \text{ mol Ag} * \left(\frac{2 \text{ mol CN}^-}{1 \text{ mol Ag}}\right) = \frac{10 \times 10^{-7} \text{ mol Ag}}{0.1 \text{ L}} = 10 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left(\frac{26 \text{ g CN}}{1 \text{ mL CN}}\right) = 0.00026 \frac{\text{g}}{\text{L}} =$$

$$0.26 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (76.92) = 20 \frac{\text{mg CN}^-}{\text{L}}$$

20 minutos

$$\text{Ag [mol]} = \left(0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1}{20}\right) (0.3\text{mL}) \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) = 3 \times 10^{-7} \text{ mol Ag}$$



$$\text{Por estequiometría } 3 \times 10^{-7} \text{ mol Ag} * \left(\frac{2 \text{ mol CN}^-}{1 \text{ mol Ag}}\right) = \frac{6 \times 10^{-7} \text{ mol Ag}}{0.1 \text{ L}} = 6 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left(\frac{26 \text{ g CN}}{1 \text{ mL CN}}\right) = 0.000156 \frac{\text{g}}{\text{L}} =$$

$$0.156 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (76.92) = 12 \frac{\text{mg CN}^-}{\text{L}}$$



	NaCl [M]	CN <sup>-</sup> [ppm]												
Columna	0	76	20	12	8	4	4	4	0	0	0	0	0	0
	0.017	60	24	12	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Reactor sin agitación	0	56	36	20	16	16	16	16	16	12	12	8	8	8
	0.017	60	36	12	8	8	8	8	4	4	4	4	4	4
Reactor con agitación	0	56	24	16	12	12	12	8	8	8	8	8	4	4
	0.017	56	8	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Tiempo[min]</b>		<b>0</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>100</b>	<b>110</b>	<b>120</b>

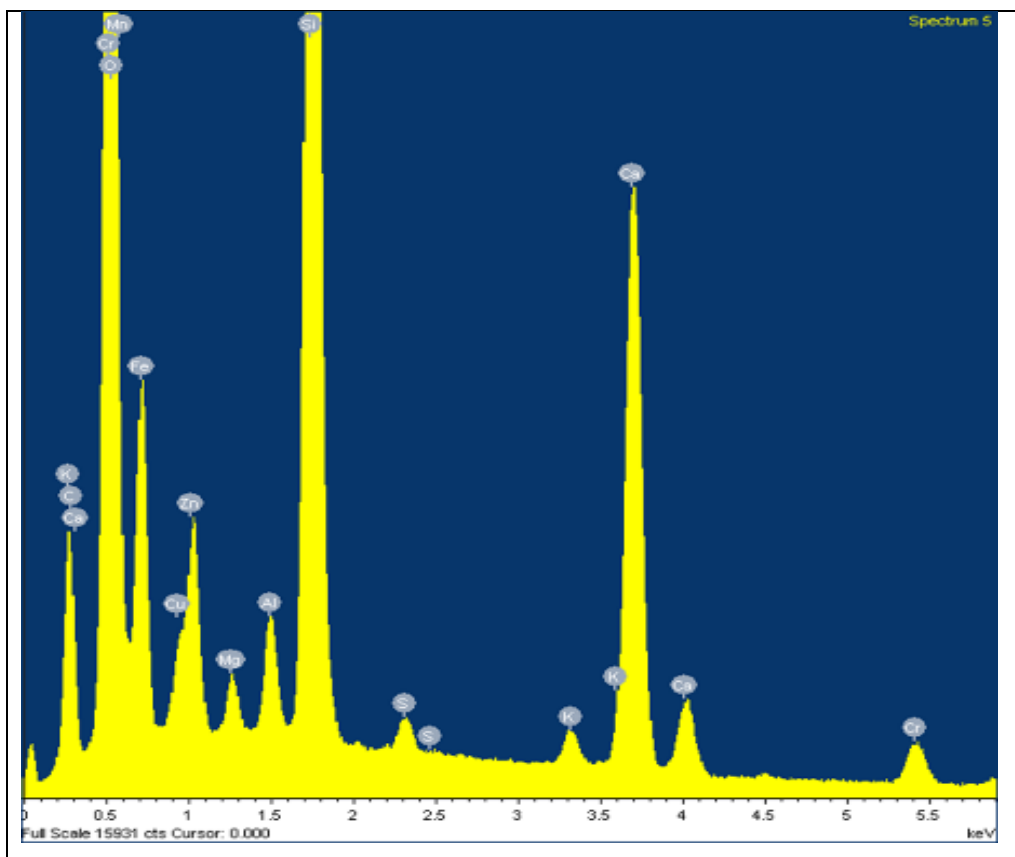
## Apéndice E

### Resultados SEM

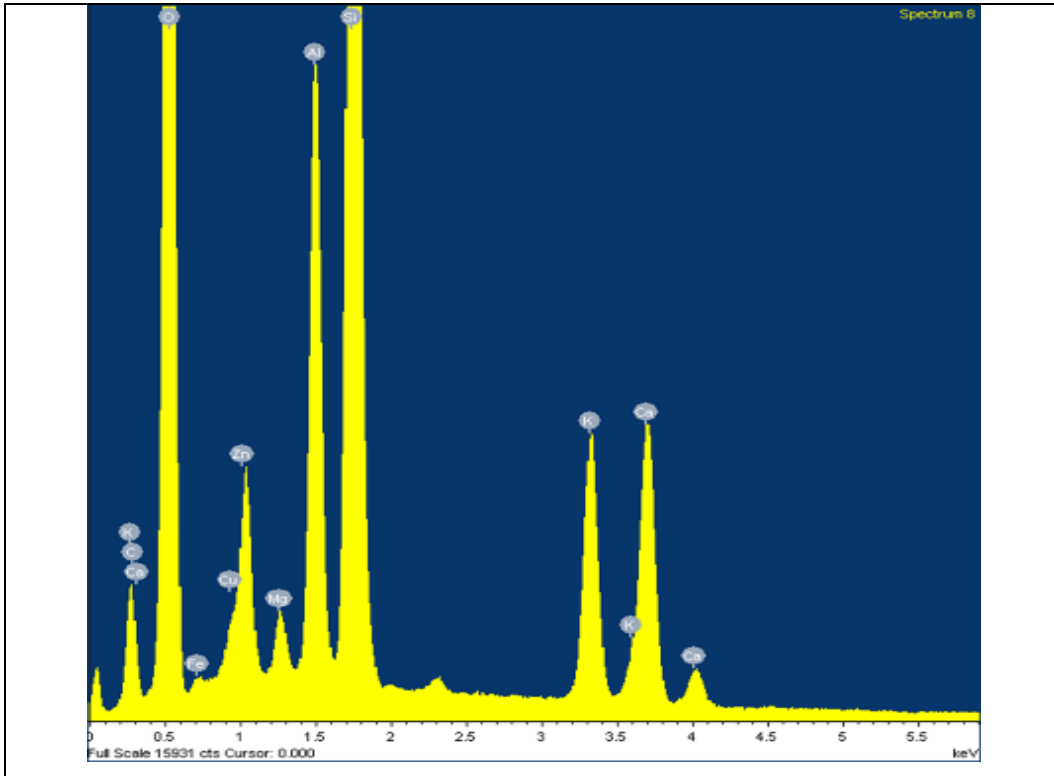
El precipitado que se formó durante el proceso de ozonación fue analizado a través de SEM, donde los sólidos que se obtuvieron del precipitado no contienen metales preciosos, solo hierro, cobre y cinc.

**Tabla E.1.** Composición del precipitado formado en los tres sistemas durante la ozonación.

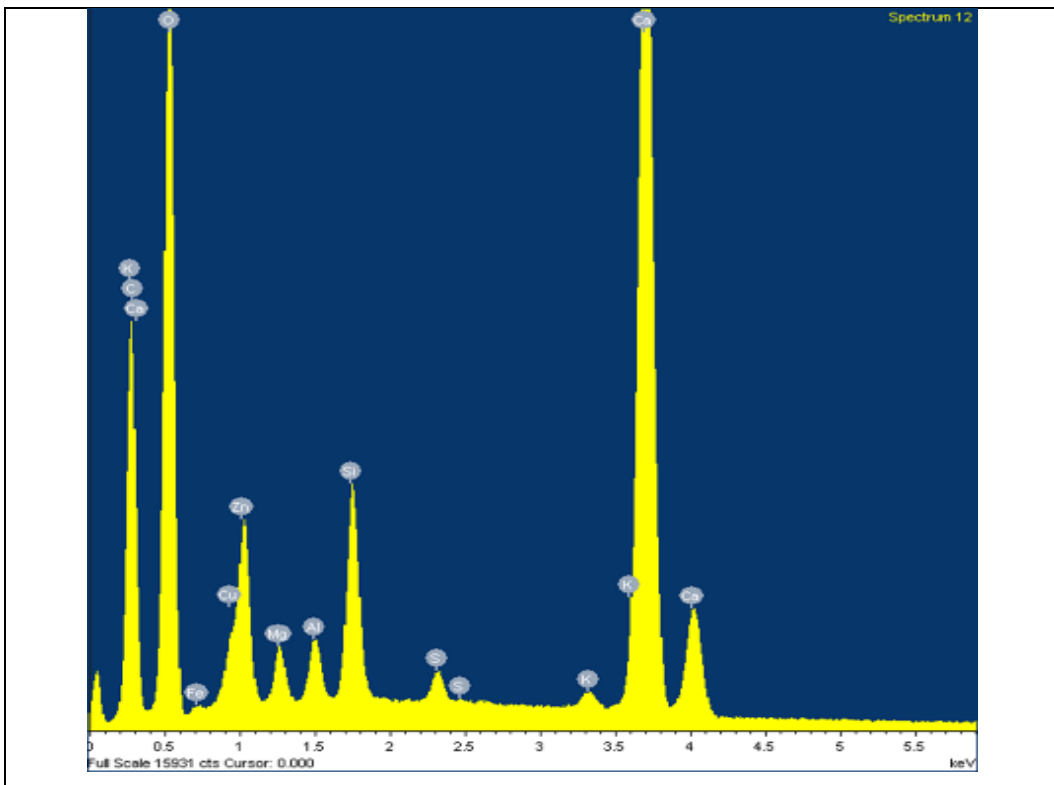
Elemento	Reactor sin agitación	Reactor con agitación	Columna
	%W	%W	%W
Mg	1.62	1.29	1.43
Al	1.83	1.57	1.11
Si	9.1	5.08	4.4
S	1.41	1.59	1.16
K	1.2	0.98	0.5
Ca	59.07	67.59	72.98
Fe	1.9	0.82	0.83
Cu	6.87	5.94	4.88
Zn	17.02	15.12	12.69



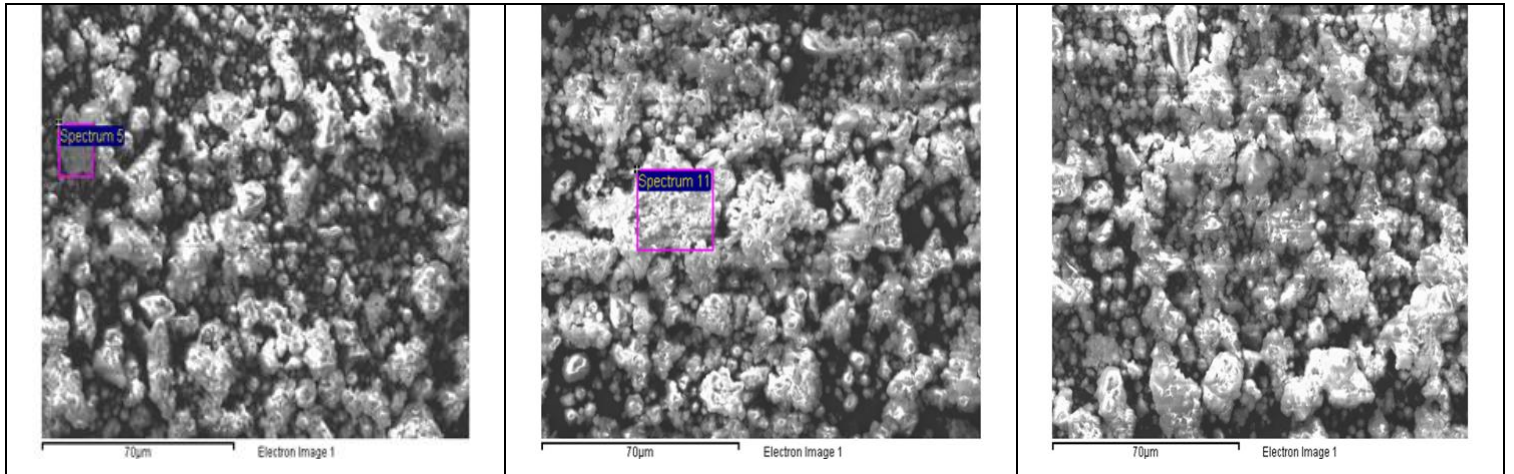
**Figura E.1.** Gráfico de la energía emitida por la partícula en el reactor sin agitación



**Figura E.2.** Gráfico de la energía emitida por la partícula en el reactor con agitación



**Figura E.3.** Gráfico de la energía emitida por la partícula en la Columna



**Figura E.4.** Micrografías de los residuos (precipitados) obtenidos del proceso de degradación de cianuro de 2 horas con diferentes sistemas, de izquierda a derecha; a) Reactor sin agitación, b) Reactor con agitación y e) Columna.

## Apéndice F

### Concentración de metales en la solución residual

La muestra fue analizada por espectrometría de absorción atómica para la determinación de Ag, Au, Cu, Fe, Pb y Zn.

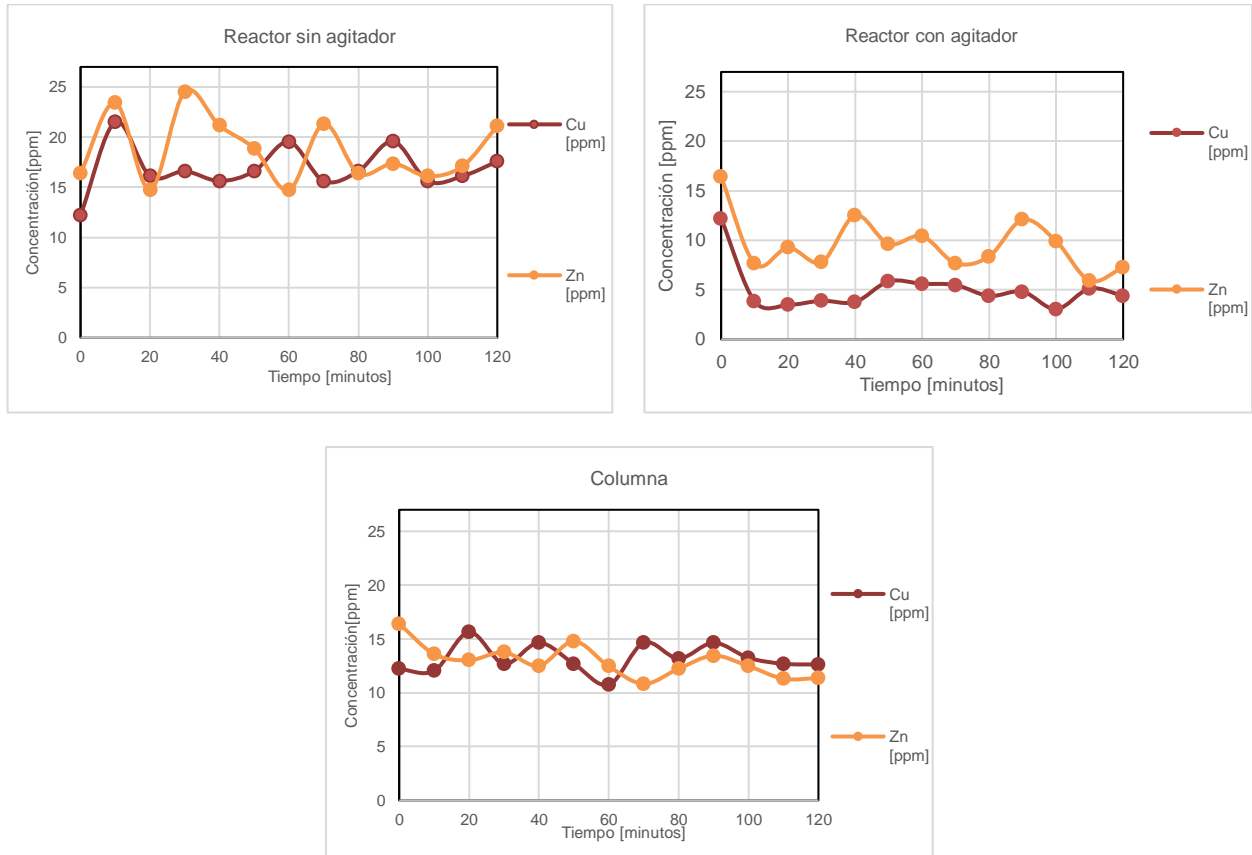
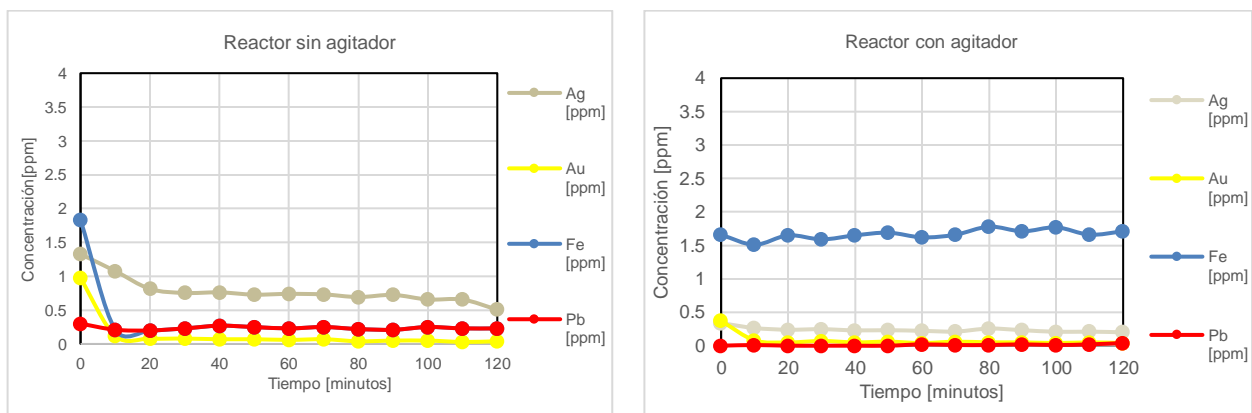
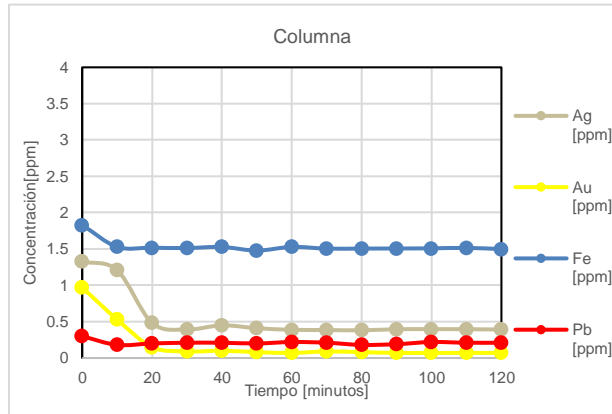


Figura F.1. Comportamiento de Cu y Zn durante el proceso de degradación de cianuro





**Figura F.2.** Comportamiento de Ag, Au, Fe y Pb durante el proceso de degradación de cianuro

Las concentraciones del plomo prácticamente son nulas, mientras que la plata, hierro y oro son bajas y a medida que avanza el tiempo disminuyen, es decir estos metales van precipitándose.

El hierro y cobre oscilan conforme la degradación de cianuro se lleva a cabo, incluso llegan a presentar valores superiores a los iniciales; lo que indica un error experimental o una fuente externa de estos metales, tal como el difusor usado para la disipación de ozono.

## Apéndice G

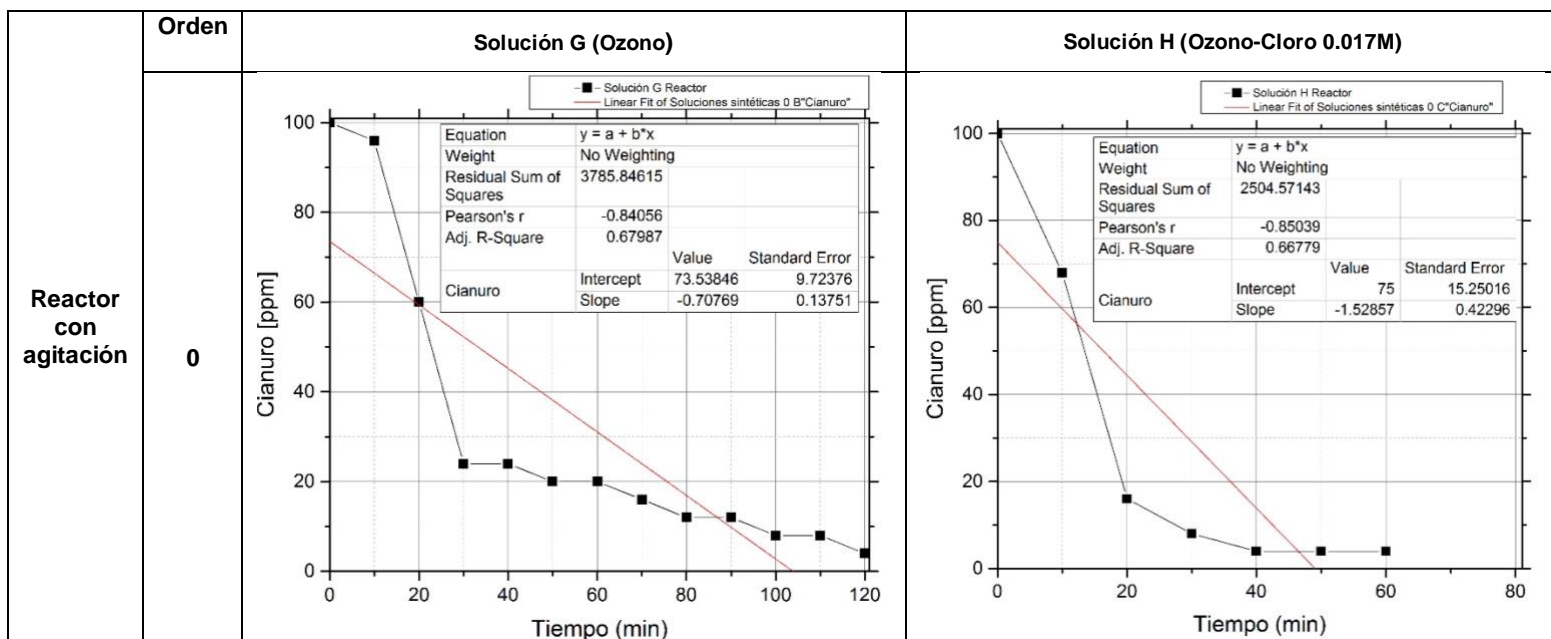
### Orden de reacción

Degradación de cianuro en soluciones sintéticas

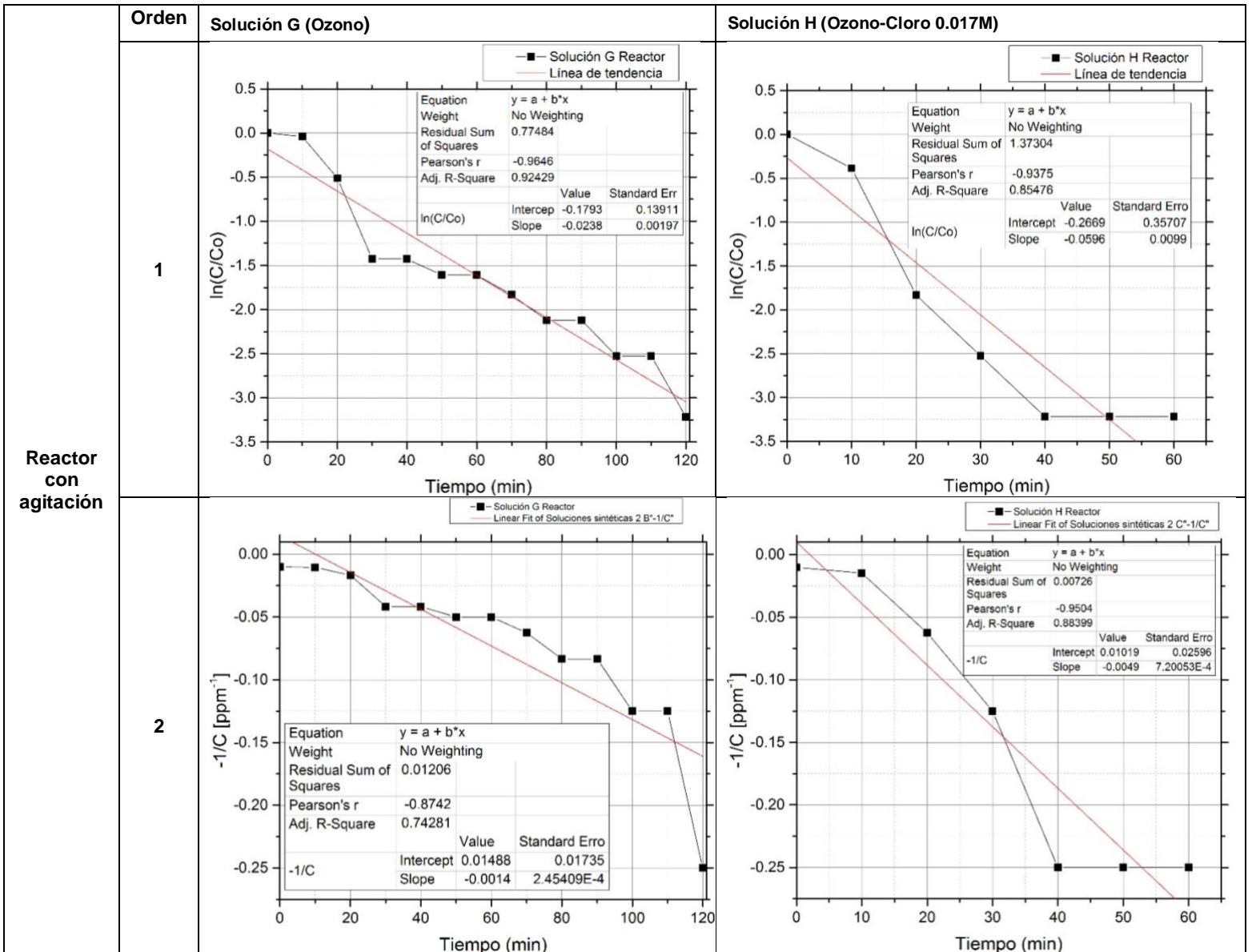
**Tabla G.1** Concentración de cianuro durante el proceso de degradación en soluciones sintéticas

Tiempo (min)	Solución G Reactor CA [ppm]	Solución H Reactor CA [ppm]	Solución G Columna [ppm]	Solución H Columna [ppm]
0	100 ±2	100 ±2	100 ±2	100 ±2
10	96 ±2	68 ±2	84 ±2	60 ±2
20	60 ±2	16 ±2	72 ±2	48 ±2
30	24 ±2	8 ±2	68 ±2	28 ±2
40	24 ±2	4 ±2	60 ±2	12 ±2
50	20 ±2	4 ±2	52 ±2	12 ±2
60	20 ±2	4 ±2	28 ±2	8 ±2
70	16 ±2	0	20 ±2	4 ±2
80	12 ±2	0	16 ±2	0
90	12 ±2	0	12 ±2	0
100	8 ±2	0	8 ±2	0
110	8 ±2	0	4 ±2	0
120	4 ±2	0	0	0
O.R.G.	1er	1er	1er	1er
K	0.024	0.06	0.028	0.045

CA: con agitación O.R.G.: Orden de reacción Solución G: Ozono Solución H: Ozono-NaCl[0.017M]

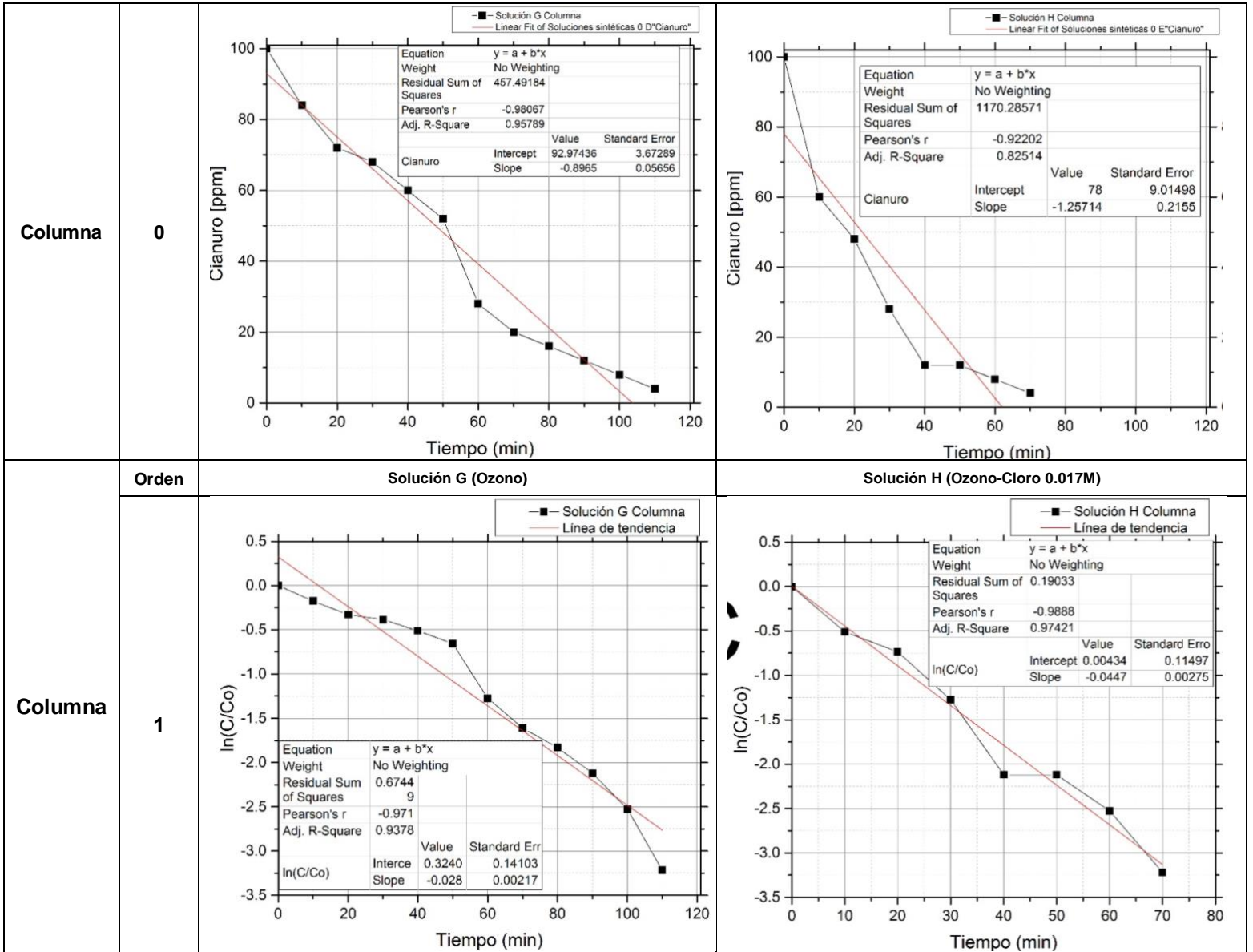


**Figura G.1.** Ajuste orden de reacción 0 de las soluciones G y H.



Reactor con agitación





2

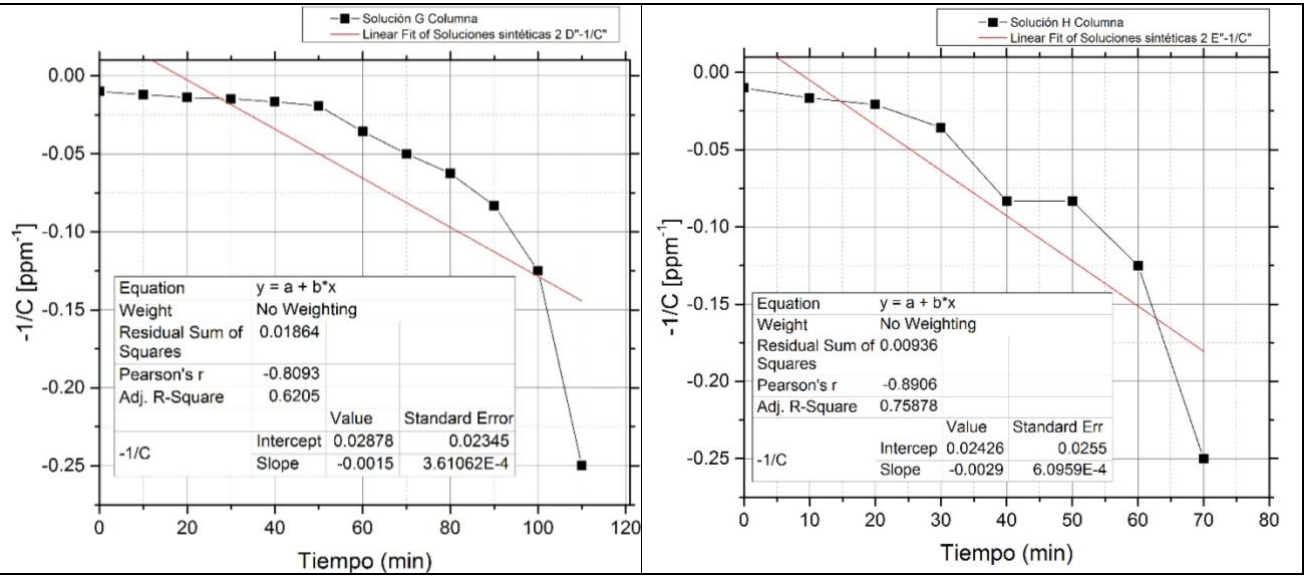


Figura G.2. Ajuste orden de reacción 1 y 2 de las soluciones G y H.

Degradación de cianuro en soluciones reales

Tabla G.2 Concentración de cianuro durante el proceso de degradación en soluciones reales

Tiempo (min)	Solución G Reactor SA [ppm]	Solución H Reactor SA [ppm]	Solución G Reactor CA [ppm]	Solución H Reactor CA [ppm]	Solución G Columna [ppm]	Solución H Columna [ppm]
0	56 ± 2	60 ± 2	56 ± 2	56 ± 2	60 ± 2	60 ± 2
10	36 ± 2	36.00 ± 2	24 ± 2	8 ± 2	16 ± 2	24 ± 2
20	20 ± 2	20.00 ± 2	16 ± 2	4 ± 2	12 ± 2	12 ± 2
30	16 ± 2	8 ± 2	12 ± 2	0	8 ± 2	8 ± 2
40	16 ± 2	8 ± 2	12 ± 2	0	4 ± 2	0
50	16 ± 2	8 ± 2	12 ± 2	0	4 ± 2	0
60	16 ± 2	8 ± 2	8 ± 2	0	4 ± 2	0
70	16 ± 2	4 ± 2	8 ± 2	0	0	0
80	12 ± 2	4 ± 2	8 ± 2	0	0	0
90	12 ± 2	4 ± 2	8 ± 2	0	0	0
100	8 ± 2	4 ± 2	8 ± 2	0	0	0
110	8 ± 2	4 ± 2	4 ± 2	0	0	0

120	8 ±2	4 ±2	4 ±2	0	0	0
O.R.	2do	2do	2do.	2do	2do	2do.
K	0.00084	0.0022	0.0016	0.012	0.0044	0.0037

SA: sin agitación CA: con agitación O.R.G.: Orden de reacción Solución G:Ozono Solución H:Ozono NaCl[0.017M]

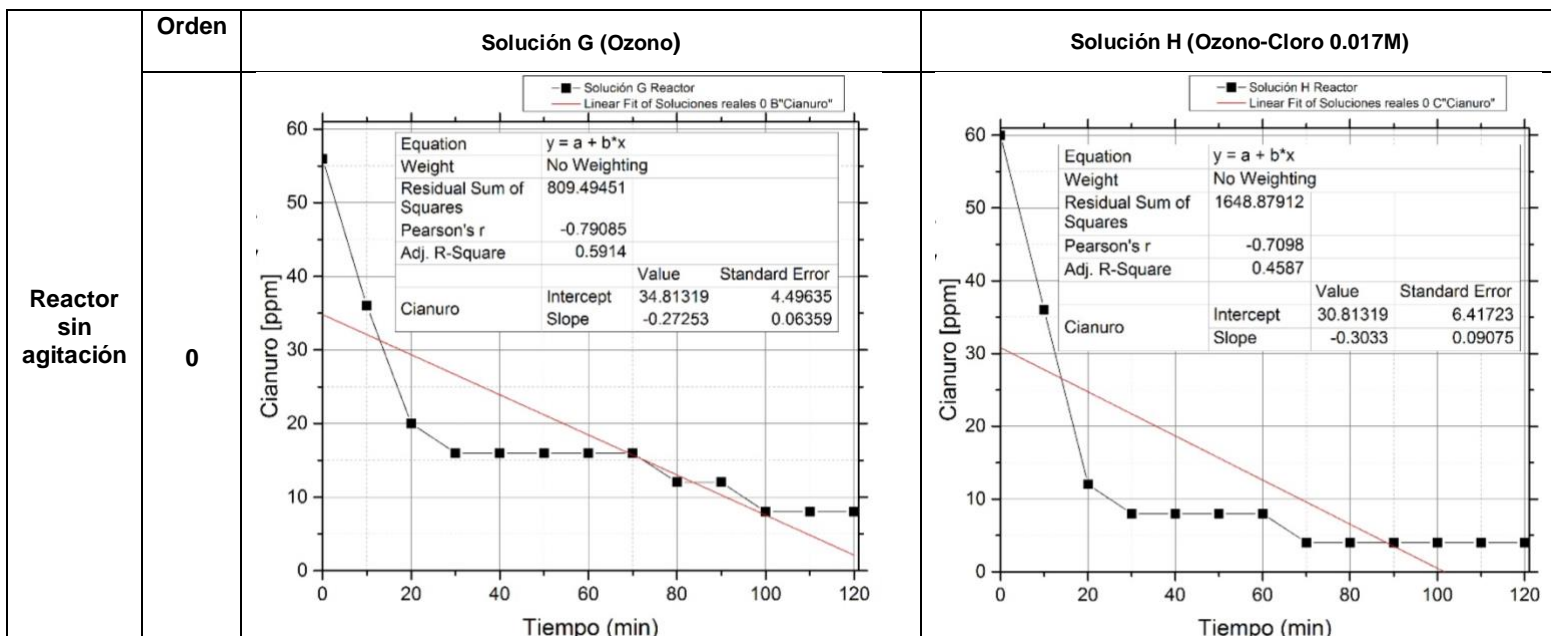
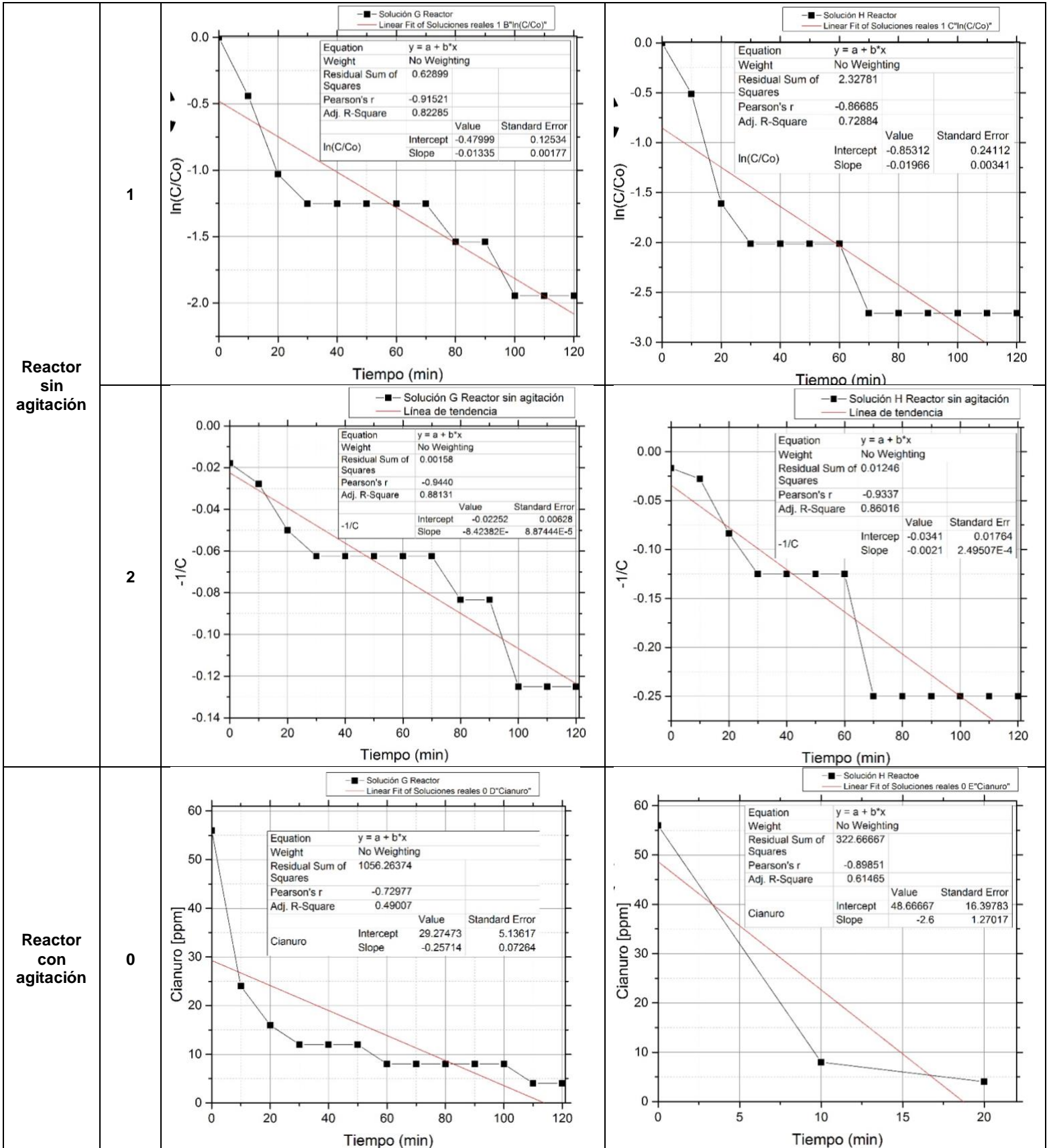
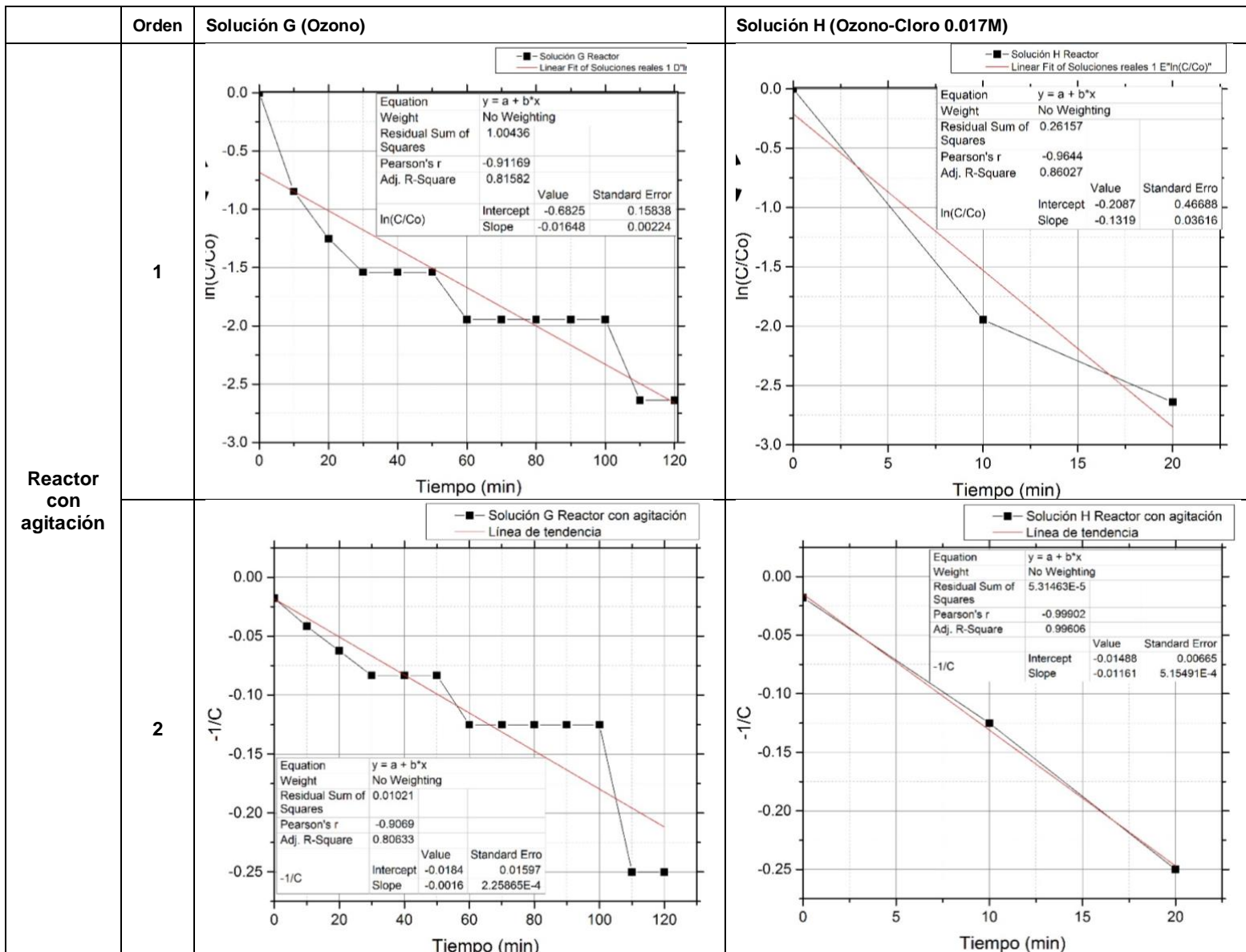


Figura G.3. Ajuste orden de reacción 0 de las soluciones G y H.

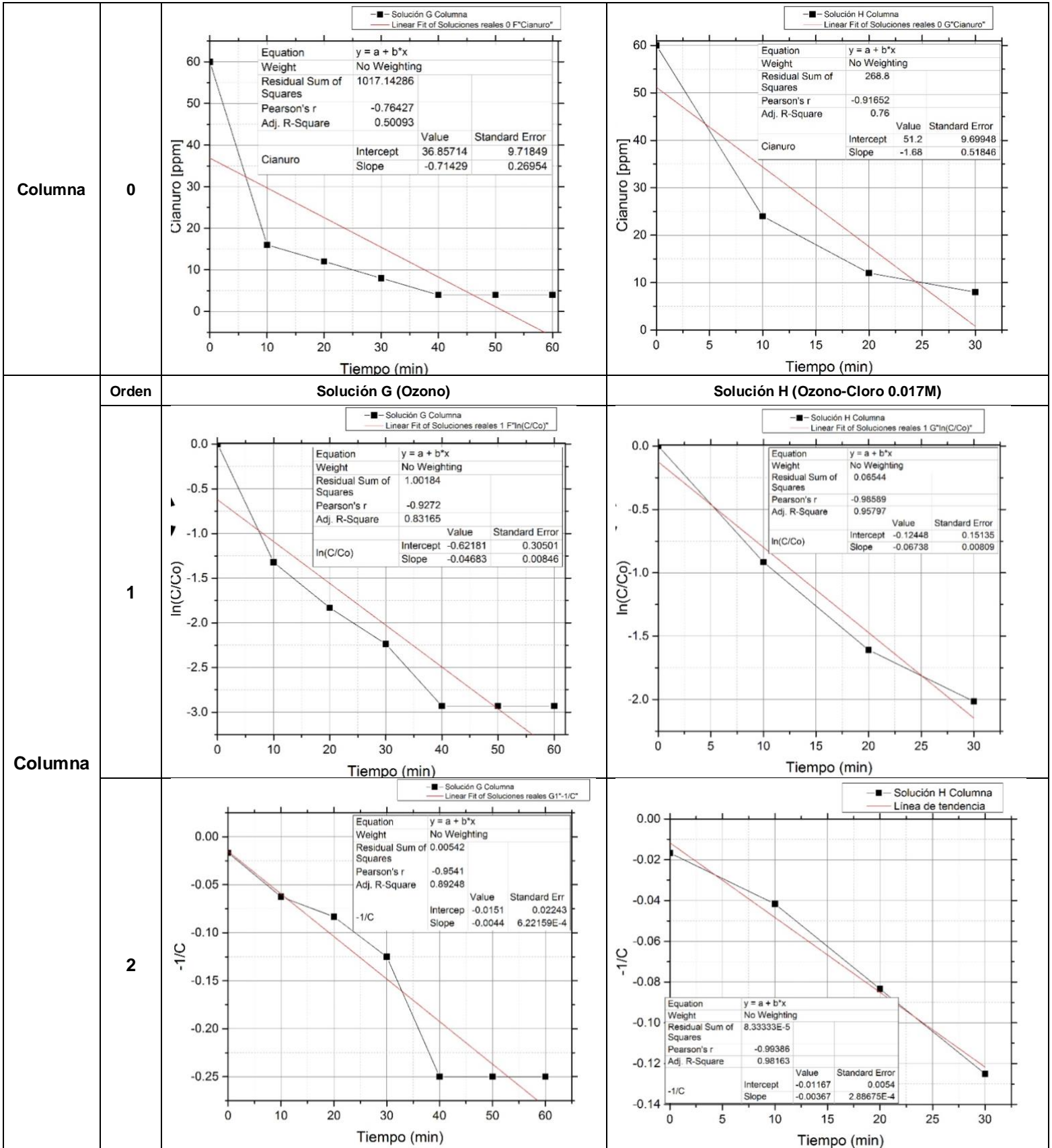
	<b>Orden</b>	<b>Solución G (Ozono)</b>	<b>Solución H (Ozono-Cloro 0.017M)</b>
--	--------------	---------------------------	--





Reactor con agitación





**Figura G.4.** Ajuste orden de reacción 1 y 2 de las soluciones G y H.

## Apéndice H

### Modelo de orden variable

Simulaciones con la relación m-n variables (1-1, 2-1, 2-2); obtenidas a partir de la ecuación:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A^m}{1 + k_2 C_A^n}$$

Los valores de  $K_1$  y  $K_2$  fueron calculados a partir de la resolución integral y linealización donde  $K_1$  es la pendiente y  $K_2$  es la ordenada al origen.

Reactor sin agitación									
Orden (m-n)	1-1			2-1			2-2		
Solución G (Ozono)									
	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$
	0.0071	0.0226	0.7889	0.0007	-0.01	0.7393	0.0045	0.0057	0.6695

<b>Solución H (Ozono-Cloro 0.017M)</b>									
	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$
	0.0119	0.0274	0.6977	0.002	-0.0106	0.7348	0.005	0.0077	0.5054

Los valores de las constantes calculados fueron ingresados y la ecuación resuelta en Matlab; comparando contra los resultados experimentales para el reactor sin agitación, agitado y la columna.

<b>Reactor con agitación</b>									
<b>Orden (m-n)</b>	<b>1-1</b>			<b>2-1</b>			<b>2-2</b>		
<b>Solución G (Ozono)</b>									
	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$
	0.0096	0.0258	0.8307	0.0012	-0.112	0.6878	0.0045	0.0078	0.5784
<b>Solución H (Ozono-Cloro 0.017M)</b>									
	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$
	0.0096	0.0258	0.8307	0.0012	-0.112	0.6878	0.0045	0.0078	0.5784



	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$
	0.1338	0.004	0.9214	0.0115	0.0009	0.9966	0.044	0.0019	0.8438

Columna									
Orden (m-n)	1-1			2-1			2-2		
Solución G (Ozono)									
	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$
	0.0415	0.0123	0.8029	0.0042	-0.0013	0.8634	0.012	0.0057	0.6368

Columna									
Orden (m-n)	1-1			2-1			2-2		
Solución H (Ozono-Cloro 0.017M)									
	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$
	0.0687	0.0026	0.9566	0.0034	0.002	0.942	0.026	0.0012	0.9329

De acuerdo a las simulaciones la relación m-n con mejor aproximación a los datos experimentales fue m=2 y n=1, como se señaló en la sección 6.7.