

Evaluación de la eficiencia de un sistema fisicoquímico para la oxidación de cianuro en efluentes industriales

Efficiency evaluation of a system for oxidizing physicochemical cyanide in industrial effluent

Juan Gabriel Balsero Gómez

Ingeniero Ambiental. Esp Planeación Ambiental y Manejo Integral de Recursos Naturales
Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia

Juan.g.balsero@gmail.com

RESUMEN

Los compuestos de cianuro son utilizados ampliamente en la industria, en especial en la minería, procesos de galvanización y baños electrolíticos. Dichas actividades industriales generan un gran impacto ambiental, debido a que este compuesto es altamente estable, su grado de toxicidad es alto, afecta la salud humana y el ecosistema de manera importante. De manera experimental se han hecho ensayos de test de jarras con el objetivo establecer la eficiencia de un sistema fisicoquímico de oxidación de cianuro en efluentes industriales, por medio de la utilización de hipoclorito de calcio. Se llevaron a cabo 2 muestreos de agua residual industrial de un proceso de baños electrolíticos y 24 test de jarras con diferentes dosis de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, determinando así el contenido final de cianuro libre después de la oxidación.

ABSTRACT

Cyanide compounds are widely used in industrial activity especially in mining, electroplating processes and electrolytic baths. Such industrial activities generated a large environmental impact, because this compound is highly stable, its toxicity is high, affecting the human health and the ecosystem significantly. Experimentally has been made jar test trials in order to establish the efficiency of a system physicochemical oxidation of cyanide in industrial effluents, by means of the use of calcium hypochlorite. Were conducted 2 surveys of industrial wastewater from the process of electrolytic baths, and 24 jar test trials with different doses of $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, thus determining the end of free cyanide content after oxidation.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos de cianuro son utilizados ampliamente en la industria, en especial en la minería, procesos de galvanización y baños de galvanoplastia. Dichas actividades industriales se presentan en el país y generan un gran impacto ambiental, teniendo en cuenta que este compuesto es altamente estable, su grado de toxicidad es alto, afecta la salud humana y el ecosistema de manera importante.

La toxicidad del cianuro de hidrogeno en humanos depende de la naturaleza de la exposición. La concentración letal 50 (LC50) para cianuro de hidrogeno gaseoso es de 100 a 300 ppm. La inhalación de cianuro en este rango puede causar la muerte de 10 a 60 minutos. La inhalación de 2000 ppm de cianuro puede causar la muerte en un minuto. Por ingestión la dosis letal varía de 50 a 200 miligramos, o de 1 a 3 miligramos por kilogramo de masa corporal.

El cianuro se produce de manera natural en el ambiente por bacterias, hongos y números especies vegetales incluyendo algunos granos, frutas y tubérculos. La combustión incompleta durante los incendios forestales es una de las mayores fuentes naturales de cianuro. Una vez liberado el cianuro al medio ambiente, la reactividad genera varias rutas para su degradación y atenuación las cuales se nombran a continuación:

Complejación, precipitación, absorción, cianato, tiocianato volatilización, biodegradación e hidrólisis.

Este documento hace énfasis en la ruta de degradación del cianato. Teniendo como objetivo la evaluación de la eficiencia mediante la medición directa de la reducción de la concentración de cianuro en efluentes residuales industriales.

1. MATERIALES Y MÉTODOS

Se llevaron a cabo dos faenas de toma de muestras de agua residual industrial de un proceso de baños electrolíticos, para determinar la concentración inicial de cianuro, pH, Conductividad y Potencial de oxido reducción, después se hicieron 24 ensayos de test de jarras con diferentes dosis de hipoclorito de calcio y por último se determino la concentración final de cianuro, pH, conductividad y potencial de oxido reducción al cabo de 15 minutos de reacción.

1.1. Procedimiento de toma de muestras

Se llevó a cabo un muestreo compuesto durante 8 horas tomando alícuotas iguales de 100ml para un total de 8 litros de agua residual industrial cruda. El muestreo se llevo a cabo en la planta de joyería. Lugar n donde se llevan a cabo baños galvanos de metales como el cobre, oro, plata y paladio.

La siguiente es la caracterización del agua residual cruda del proceso de baños electrolíticos:

Tabla 1. Caracterización Fisicoquímica Agua Residual Baños Electrolíticos

Parámetro	Valor	Unidades
Temperatura	182	°C
pH	8,21	Unidades
Conductividad	1036	μS/cm
Cianuro Libre	36,8	mgCN/L
Sólidos Suspendidos Totales	2,9	mg/L
DBO5	410	mgO2/L
DQO	598	mgO2/L
Cobre	35,4	mgCu/L
Níquel	0,32	maNi/L
Plomo	0,203	mgPb/L
Grasas y Aceites	16,6	mg/L

Fuente: Antek S.A. Septiembre de 2013.

1.2. Procedimiento para Análisis Físicoquímicos

A continuación se describe en detalle los equipos y reactivos utilizados en este experimento.

1.2.1. Equipos de Medición:

- Colorímetro DR/890 Hach.
- Multiparametro Hach Multi HQ40d.
 - Sonda de pH pHC101 de Gel, Rango de medición de 2 a 14 Unidades
 - Sonda de Conductividad CD401, Rango de Medición de 0,01 μ S7cm a 200mS/Cm.
- Equipo de Test de jarras de cuatro posiciones.

1.2.2. Reactivos

Cyani Ver 3 Almohadilla en polvo.

Cyani Ver4 Almohadilla en polvo.

Cyani Ver5 Almohadilla en polvo.

1.2.3. Método de Análisis Físicoquímico

Método 8027 para agua residual y agua de mar Rango del método (0 a 0,240mgCN/L)

Procedimiento de Determinación de Cianuro:

- Tomar una muestra de agua residual industrial de por lo menos 8litros
- Ajustar el pH de la muestra de agua entre 7 y 10 unidades.
- Tomar 10ml de muestra de agua residual industrial.
- Agregar el primer reactivo Cyaniver 3, mezclar y tapar la celda por 30 segundos.
- Dejar en reposo por 30 segundos.
- Adicionar el segundo reactivo Cyaniver 4, tapar y mezclar durante 10 segundos.
- Inmediatamente agregar el tercer reactivo Cyaniver 5, agitar hasta que este se disuelva.
- Esperar 30 minutos y leer en el Colorímetro DR/890

1.3. Descripción Experimental

De la muestra tomada (8 Litros) debe determinarse el pH, la conductividad, el potencial de oxido reducción y la concentración inicial de Cianuro Libre. Preparar una solución de hipoclorito de calcio en agua destilada al 8% como se describe a continuación:

- a. Homogenizar la muestra.
- b. Tomar una alícuota de 200ml de la muestra.
- c. Determinar el pH inicial.
- d. Determinar la conductividad inicial.
- e. Determinar el potencial de oxido reducción de la muestra.
- f. Determinar la concentración inicial de Cianuro Libre.
- g. Diluir 24 gramos de hipoclorito de calcio granulado en 300 ml de agua destilada.
- h. Fraccionar la muestra en alícuotas de 500ml.
- i. Adicionar dosis de hipoclorito de calcio conocidas a cada una de las muestras y agitar durante 15 minutos en un equipo de test de jarras de cuatro posiciones a 200 RPM.
- j. Pasados los 15 minutos determinar el pH final, Conductividad final, potencial de oxido reducción final y concentración final de Cianuro Libre para cada una de las jarras.
- k. Después de obtener los resultados finales, debe elaborarse una curva de concentración de cianuro libre versus la dosificación de hipoclorito de calcio.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se llevaron a cabo dos tomas de muestras de agua residual industrial del proceso de baños electrolíticos cada una de 8 litros los días 16 y 18 de octubre de 2013, las tablas 2 y 3, muestran los resultados obtenidos de los análisis fisicoquímico para cada una de las muestras.

Para la muestra 1, la concentración inicial de cianuro es de 10mg/l, presenta un pH de 8.5, ligeramente alcalino y una conductividad de 895 μ S/cm. Dicha condición indica un grado de contaminación alto por cianuro, teniendo en cuenta que el decreto 1594 de 1984 del Ministerio de Salud en su artículo 74 señala que la concentración máxima de este contaminante debe ser de 1mg/L, antes de ser vertida a un cuerpo de agua o a un sistema de alcantarillado.

Imagen 1. Agua Residual Industrial Cruda Muestra 1



Fuente: Balsero Gómez. 2013

Tabla 2. Condición Inicial de Agua Residual Industrial Muestra 1 (16/10/2013)

Parámetro	Valor	Unidades
pH Inicial	8,5	Unidades
Conductividad	895	μ S/cm
Potencial Redox	-131	mv
Cianuro	10	mg/L

Fuente: Balsero Gómez. 2013

Para la muestra 2, la concentración inicial de cianuro es de 30mg/l, mucho más alta que la de la muestra 1. De igual manera el pH y la conductividad presentan valores más elevados; 9,6 unidades y 1320 μ S/cm. Dicha condición indica un grado de contaminación alto por cianuro, teniendo en cuenta que el decreto 1594 de 1984 del Ministerio de Salud en su artículo 74 señala que la concentración máxima de este contaminante debe ser de 1mg/L, antes de ser vertida a un cuerpo de agua o a un sistema de alcantarillado.

Imagen 1. Agua Residual Industrial Cruda Muestra 1



Fuente: Balsero Gómez. 2013

Tabla 3. Condición Inicial de Agua Residual Industrial Muestra 2 (18/10/2013)

Parámetro	Valor	Unidades
pH Inicial	9,6	Unidades
Conductividad	1329	μ S/cm
Potencial Redox	-167,9	mv
Cianuro	30	mg/L

Fuente: Balsero Gómez. 2013

Los resultados obtenidos en los ensayos de test de jarras para la muestra 1, se muestran en la tabla 4.

Es evidente que la concentración de cianuro libre disminuye a medida que la dosis de hipoclorito de calcio aumenta, alcanzando concentraciones menores a 1mgCN/L con una dosis de 112mg/L de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Adicional a esto es posible determinar la relación que hay entre la concentración del contaminante y la dosificación que deba hacerse de agente oxidante.

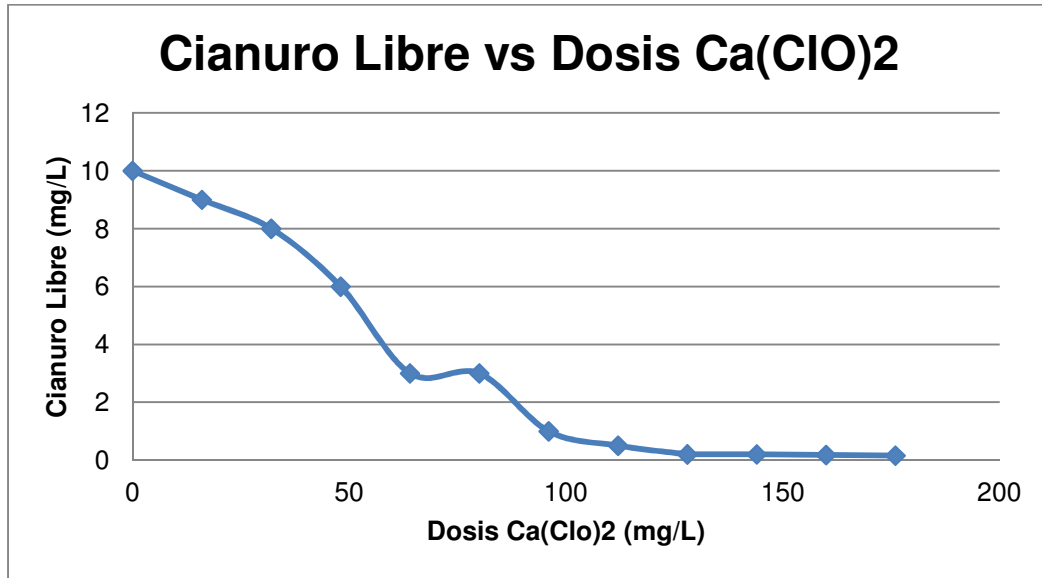
Tabla 4. Resultados Test de Jarras Muestra 1.

Jarra	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	pH Final	Conductividad	Potencial Redox	Cianuro
1	16	9,28	930	147	9
2	32	9,42	924	154	8
3	48	9,33	947	149,1	6
4	64	9,45	953	156,6	3
5	80	9,44	978	159	3
6	96	9,26	1004	144,9	1
7	112	9,1	1018	137	0,5
8	128	9,1	1032	140	0,2
9	128	9,07	1052	134	0,2
10	144	9,12	1057	136,7	0,2
11	160	9,16	1064	139,4	0,18
12	176	9,2	1064	140,3	0,159
Unidades	mg $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ /L	Unidades	$\mu\text{S}/\text{cm}$	mV	mgCN/L

Fuente: Balsero Gómez. 2013

El gráfico 1, muestra en resumen los resultados obtenidos en los ensayos de jarras. Donde se evidencia la disminución paulatina del cianuro libre en el agua residual, mostrando una reducción fuerte en la concentración del contaminante durante los primeros 70mg/l dosificados de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, pasando de 10mg/L a 2mg/L de cianuro libre y una reducción mucho más lenta del contaminante después de los 70mg/L de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, siendo en 112mg/L dosificados donde se alcanzo una concentración final de cianuro libre de 0,5mg/L.

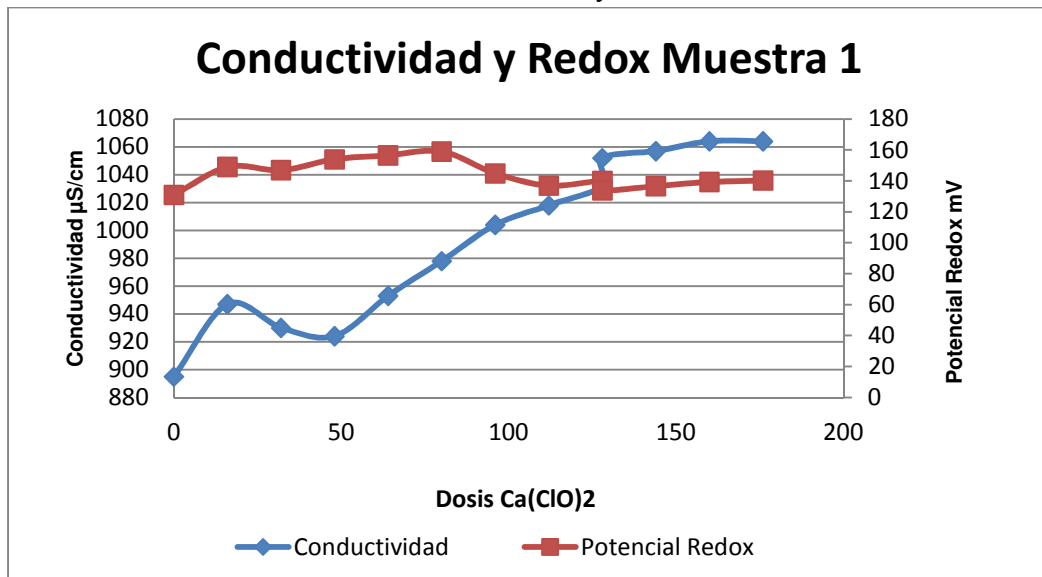
Grafico 1. Curva de oxidación de cianuro con $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ Muestra 1



Fuente: Balsero Gómez 2013

Por otra parte la conductividad aumenta con respecto a la dosificación de hipoclorito de calcio y el potencial de oxido reducción tienden a disminuir después de la dosificación de hipoclorito como se puede observar en la grafica 2.

Grafico 2. Conductividad y Redox Muestra 1



Fuente: Balsero Gómez 2013

Los resultados obtenidos en los ensayos de test de jarras para la muestra 2, se muestran en la tabla 5.

Es evidente que la concentración de cianuro libre disminuye a medida que la dosis de hipoclorito de calcio aumenta, alcanzando concentraciones menores a 1mgCN/L con una dosis de 192mg/L de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Adicional a esto es posible determinar la relación que hay entre la concentración del contaminante y la dosificación que deba hacerse de agente oxidante.

Tabla 5. Resultados Test de Jarras Muestra 2.

Jarra	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	pH	Conductividad	Potencial Redox	Cianuro
1	0	9,7	1345	171,8	25
2	32	9,7	1369	176,2	20
3	64	9,8	1393	180,5	20
4	96	9,7	1433	177,5	15
5	128	9,7	1465	179,4	7
6	160	9,8	1502	181,7	3
7	192	9,8	1520	181,6	1
8	224	9,9	1510	184,4	1
9	256	9,65	1565	168,5	1
10	256	9,75	1589	173,7	1
11	288	9,7	1591	174,6	0,6
12	304	9,7	1582	175,5	0,5
Unidades	mg $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ /ml	Unidades	$\mu\text{S}/\text{cm}$	mV	mgCN/ml

Fuente: Balsero Gómez 2013

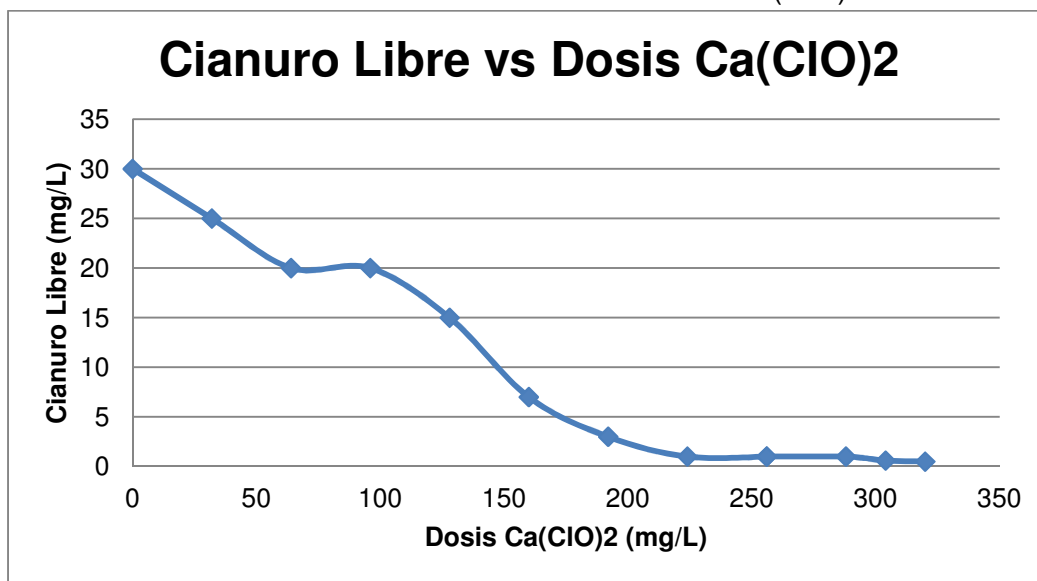
El grafico 5 muestra la disminución en la concentración del contaminante con respecto al aumento en la dosis del oxidante: Sin embargo para la muestra dos las dosificaciones fueron 10 veces mayores que para la muestra 1. Adicional a esto, la razón a la cual disminuye la concentración del contaminante en mucho mas estable con respecto a la dosificación del oxidante. En términos generales este grafico muestra tres escenarios distintos;

El primer escenario es la oxidación rápida de gran parte del contaminante la cual ocurre con dosificaciones que varían de 0 a 70 mg $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ /L, haciendo que la concentración de cianuro libre disminuya en 10mg/L, pasando de 30 a 20mg/L.

El segundo escenario ocurre con la oxidación del contaminante que ocurre entre los 70 y 192mg $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ /L, en la cual se alcanza una concentración final del contaminante de 1mgCN/L.

La tercera y última fase ocurre con la disminución de la concentración de cianuro libre, pasando a 0,5mgCN/L con una dosificación de 304mgCa(ClO)₂/L.

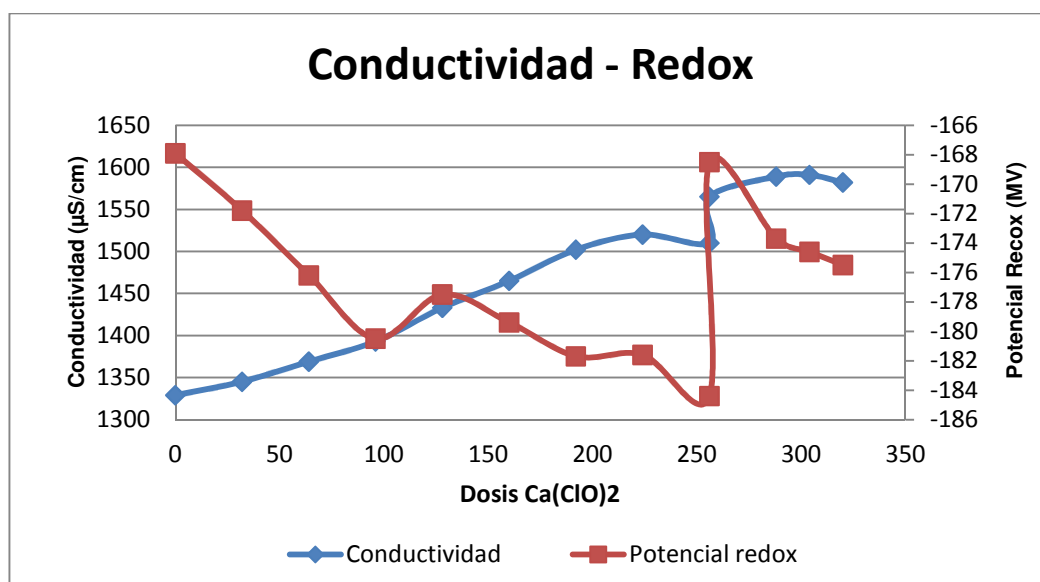
Grafico 3. Curva de oxidación de cianuro con Ca(ClO)₂ Muestra 2



Fuente: Balsero Gómez 2013.

El grafico 4 muestra un aumento en la conductividad proporcional al aumento en la dosificación y un descenso en el potencial redox con respecto a la dosificación de Ca(ClO)₂.

Grafico 4. Conductividad y Redox Muestra 1



Fuente: Balsero Gómez 2013.

3. CONCLUSIONES

- La concentración de Cianuro libre disminuye conforme la dosificación de hipoclorito de calcio aumenta.
- La conductividad aumenta conforme la dosificación de hipoclorito de calcio aumenta. Es un comportamiento normal, pues la cantidad de sustancias disueltas en el agua también es mayor.
- El pH aumenta después de la dosificación del hipoclorito.
- Que por cada 1mgCN/L debe utilizarse por lo menos 10mgCa(ClO)₂/L para una oxidación del contaminante.
- El potencial de oxido reducción en la mayoría de los casos disminuye después de la oxidación del cianuro libre.
- Según el costo del hipoclorito en el mercado (\$7200Kg), el tratamiento de cianuro por oxidación tendría un costo aproximado de \$6.480/m³.
- La correcta dosificación de agente oxidante garantiza el cumplimiento normativo ambiental.
- El tiempo establecido de 15 minutos es suficiente para oxidar el cianuro libre presente en efluentes industriales.

4. RECOMENDACIONES

- La oxidación de cianuro con Hipoclorito de calcio es más eficiente a valores de pH mayor a 7.5 unidades.
- El tiempo de reacción debe ser por lo menos de 15 minutos para una completa oxidación de cianuro.
- El tratamiento fisicoquímico es una alternativa para el tratamiento de efluentes industriales, razón por la cual se recomienda hacer curvas de dosificación para otros casos en particular.
- En el tratamiento de efluentes industriales con altos contenidos de cianuro se recomienda el tratamiento por bathc, para así garantizar la completa oxidación del cianuro.

5. BIBLIOGRAFIA

- Aguirre. Amaya. Torres. Proceso de destrucción de Complejos Cianurados. Universidad Nacional de Cuyo.
- International Cyanide Management Code. Environmental and health Effects. Human Health Effects. 2013.
- Ministerio de Salud. 1984. Decreto 1594.
- Sociedad Nacional de Minería y Petróleo. Informe Quincenal de la SNMPE. 2013