

ESTUDIO SOBRE LA REMOCIÓN DE CIANUROS EN EFLUENTES DE REFINERÍAS PETROLERAS

STUDY ON CYANIDES REMOVAL IN WASTEWATER OIL REFINERIES

SHIRLEY MARFISI Y VÍCTOR CARRIZALES

*Universidad de Oriente, Departamento de Ingeniería Química
Av. Universidad Vía Alternativa, Barcelona-Anzoátegui. Apartado Postal 4327
Telf. Oficina: (081) 623245, correo-e: marfisis Shirley@cantv.net, vecarriza@cantv.net*

RESUMEN

El objetivo del trabajo es reducir al máximo el impacto ambiental de compuestos tóxicos, como los cianuros generados en los procesos de refinación. A nivel de laboratorio, se estudió la remoción de cianuros por el método de precipitación con FeCl_3 , utilizando un sistema de reactores discontinuos. Se hicieron 324 mediciones de cianuro residual y de hierro total. Se determinó que la constante de velocidad k es afectada por los cambios de pH y $[\text{Fe}^{+3}]$, con un tiempo de residencia mínimo de 2 h. El valor promedio de k , a 25 °C y 1 atm, fue 0.024 min^{-1} para una reacción de primer orden respecto al ión cianuro en medio ácido; valor cercano al reportado por Resnick en 1958 (0.030 min^{-1}). En medio básico fue $0.012 (\text{ppm} \cdot \text{min})^{-1}$ para una reacción de segundo orden; en ambos casos el hierro se encuentra en exceso. Para una dosificación de 1,21 y 18,8 ppm Fe^{+3} por cada ppm CN^- se obtuvo la máxima remoción, 87 a 97%, con valores de cianuro y de hierro por debajo del límite permisible (0.2 y 10 ppm, Decreto 883 MARNR, 1995). Estos resultados permitirán optimizar el proceso de remoción de cianuros en las plantas de tratamiento de efluentes petroleros.

PALABRAS CLAVES: Cianuros, precipitación con cloruro férrico, efluente petrolero, pH, ambiente.

ABSTRACT

The aim of the work is to decrease to the maximum the environmental impact of toxic compounds, as the cyanides produced in oil refining. At laboratory scale, the cyanides removal was studied by FeCl_3 precipitation method, using a discontinuous reactors system; 324 residual cyanide and total iron measurements were made. It was shown that the speed constant k is affected by pH changes and $[\text{Fe}^{+3}]$, with a minimum time of residence of 2 h. The mean value of k at 25 °C and 1 atm was 0.024 min^{-1} in a first order reaction regarding the ion cyanide in acid medium, a close value to the one reported by Resnick in 1958 (0.030 min^{-1}). In basic medium, this was $0.012 (\text{ppm} \cdot \text{min})^{-1}$ for a second order reaction; iron is in excess in both cases. Maximum removal was achieved, 87% and 97% respectively, by adding 1.21 and 18.8 ppm Fe^{+3} for each ppm CN^- , with cyanide and iron values below the limit allowed (0.2 and 10 ppm, Ordinance 883 MARNR, 1995). These results will allow to optimize the cyanides removal process in oil wastewater treatment plants.

KEY WORDS: Cyanides, precipitation with ferric chloride, oil wastewater, pH, environment.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, varias industrias venezolanas tratan de mantener una armonía entre sus operaciones de producción y el medio ambiente, razón por la cual el presente proyecto está dirigido a minimizar la concentración de compuestos tóxicos como cianuros generados en los diferentes procesos de refinación, que luego son descargados a los cuerpos de agua a través de los efluentes de proceso. Por consiguiente, el objetivo es reducir al máximo el impacto ambiental de este contaminante y cumplir con las políticas ambientales fijadas por el Estado en el Decreto 883 sobre la descarga de vertidos líquidos a cuerpos de aguas (MRNR, 1995).

Las plantas de tratamiento de efluentes se diseñan en función de las diferentes operaciones y procesos unitarios que permitan lograr el nivel de tratamiento adecuado según los requerimientos de descarga del efluente. En la tabla 1 se muestra la clasificación de los métodos de tratamiento convencionalmente utilizados en la industria.

El tratamiento primario se utiliza para remover los sólidos suspendidos y materiales flotantes mediante operaciones físicas como tamizado y sedimentación, adicionalmente se elimina los aceites y grasas. Permite acondicionar el afluente y facilitar su tratamiento secundario con una previa neutralización o estabilización del caudal.

Tabla 1. Tipos y métodos de tratamiento de efluentes industriales (Ramalho, 1997; Metcalf y Eddy, 1995).

Tratamiento Primario	Tratamiento Secundario	Tratamiento Terciario
<ul style="list-style-type: none"> • Sedimentación • Estabilización • Separador de aceites • Neutralización • Flotación • Tamizado 	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso de lodos activados • Aireación extendida u oxidación total • Estabilización por contacto • Lagunas aireadas • Lagunas de estabilización • Filtros biológicos • Tratamiento anaeróbico 	<ul style="list-style-type: none"> • Precipitación y coagulación • Absorción • Intercambio iónico • Osmosis inversa • Electrodiálisis • Remoción de nutrientes • Cloración

El tratamiento secundario está conformado por los procesos biológicos convencionales, con el objetivo principal de eliminar el contenido de materia orgánica soluble; mientras que los tratamientos terciarios logran la remoción de aquellos contaminantes que no han podido ser eliminados. El terciario consiste en aplicar diferentes métodos para lograr una mejor calidad del efluente.

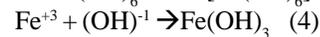
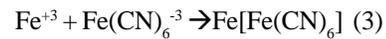
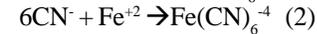
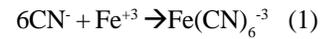
La remoción de contaminantes a nivel industrial ocurre en el tratamiento primario, y el reactor utilizado consiste en un tanque dividido en dos compartimientos equipados con mezcladores. En el primer compartimiento se lleva a cabo el proceso de coagulación y en el segundo ocurre la floculación del afluente (Lozada *et al.* 1996; VEPICA, 1990).

En la sección de coagulación se añade una solución de cloruro férrico al 15% a fin de separar los hidrocarburos emulsionados y eliminar los sulfuros y cianuros presentes en la corriente. Posteriormente, esta corriente pasa al compartimiento de floculación, donde se inyecta una solución de polímero catiónico para aumentar la formación de flóculos y mediante agitación mecánica lograr su espesamiento y sucesiva separación. La corriente de salida pasa por un sedimentador primario con el fin de separar los lodos formados (Lozada *et al.* 1996).

En estos efluentes, las variaciones en la concentración de cianuros respecto a la norma están relacionadas con las altas concentraciones que se generan en las unidades de craqueo catalítico y alquilación (Metcalf y Eddy, 1995). Otras fuentes de cianuros son las industrias químicas, metalmeccánicas y mineras (Marshall, 1997), y agroindustria de la yuca (Rodríguez y Carrizales, 1989). Es importante un control estricto tanto del cianuro residual como del hierro libre, debido a que el valor máximo permisible en el

efluente final es 0,2 y 10 ppm respectivamente (MRNR, 1995).

La reacción de los cianuros con el FeCl_3 , a pH ligeramente alcalino, forma una cantidad detectable de complejos de hierro, dada por las siguientes reacciones (Metcalf y Eddy, 1995; Kunz *et al.* 1975; Resnick *et al.* 1958):



Los complejos de cianuro de hierro se denominan ferrocianuros si el hierro se encuentra en estado ferroso ó ferricianuros si el hierro se encuentra en estado férrico. Las formas estables involucran complejos con seis iones cianuro como ligantes. Los ferricianuros y ferrocianuros alcalinotérreos y de metales alcalinos son solubles en agua; mientras que los de metales pesados no lo son.

El grado de formación de los complejos solubles está determinado por la concentración del ión cianuro libre y del hierro disponible.

Es factible llevar a cabo este proceso a nivel de laboratorio y estudiar la remoción de cianuros mediante el método de precipitación con FeCl_3 , y para tales fines se plantearon los siguientes objetivos: 1) Estudiar el efecto de la relación $\text{CN}^-/\text{Fe}^{+3}$, del pH y de los iones férricos en la reacción de remoción de cianuros; 2) Determinar la dosificación más conveniente de cloruro férrico en la reacción; 3) Estimar el tiempo de reacción para una remoción efectiva de cianuros; 4) Establecer las condiciones de diseño del reactor de coagulación-floculación utilizado en el tratamiento físico-químico de las plantas de tratamiento de efluentes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se simuló un sistema de tres reactores discontinuos de 250 mL, en los cuales tuvo lugar la reacción de remoción de cianuros. Primeramente, se adicionó a cada reactor 150 mL de solución KCN 0,05 N (medio sintético para evitar la interferencia de otros compuestos), agitando la mezcla con un agitador magnético. Se determinó el pH de la solución con un medidor de pH Orión 920 A (electrodo Orión 91-55).

Luego, se dosificó un volumen de solución FeCl_3 , midiendo nuevamente el pH y modificando su valor si

fuese necesario. El tiempo de reacción se contabilizó inmediatamente agregado el FeCl_3 . A diferentes intervalos de tiempo (10 a 120 min) se tomaron alícuotas de la mezcla (25 mL), que contenía previamente solución NaOH 10 M.

A cada alícuota se le midió la concentración de cianuro y de hierro residual utilizando un medidor de ión selectivo de cianuro (Orión 94-06BN, con electrodo de referencia de doble junta Orión, 900-200) y un espectrofotómetro de absorción atómica Pelkin Elmer 3100 para cuantificar el hierro (WPFIC, 1981).

Se repite el experimento variando la concentración de hierro inicial y de pH, fijando la de cianuro. Después, se varía la concentración de cianuro manteniendo constantes los valores de pH y de hierro seleccionados en el paso anterior.

Se hicieron estudios preliminares variando la concentración de hierro a pH 10, a fin de visualizar su efecto sobre el pH. Luego, se diseñó un experimento factorial (Montgomery, 1991) 2^3 con tres factores ($[\text{CN}]_0$, $[\text{Fe}]_0$, pH) y 2 niveles; 1,29 y 5,11 ppm CN; 13,31 y 24,32 ppm Fe; pH 5 y 12 (Tablas 2.1 y 2.2), midiendo la concentración de cianuro y de hierro residual en función del tiempo. Adicionalmente, se incluyó un tercer nivel para pH 12 (6,2 ppm Fe y 5,11 ppm CN).

Tabla 2.1. Parámetros de la ecuación cinética de primer orden, pH 5.

$-r_{\text{CN}} = -d[\text{CN}]/dt = k[\text{CN}]$				
$[\text{CN}]_0$ ppm	$[\text{Fe}]_0$ ppm	k (1/min)	r^*	SD**
1,29	13,31	0,01862	0,996	0,093
1,29	24,32	0,01673	0,989	0,131
	6,20	0,02914	0,964	0,430
5,11	13,31	0,02385	0,966	0,342
	24,32	0,03022	0,992	0,207

*Coeficiente de correlación o determinación,

** Desviación estándar.

Tabla 2.2. Parámetros de la ecuación cinética de segundo orden, pH 12.

$-r_{\text{CN}} = -d[\text{CN}]/dt = k[\text{CN}]^2$					
$[\text{CN}]_0$ ppm	$[\text{Fe}]_0$ ppm	k (1/min)	Intercepto	r^*	SD**
1,29	13,31	0,01663	1,0754	0,97	0,207
1,29	24,32	0,04073	0,9189	0,96	0,606
	6,20	$7,585 \times 10^{-4}$	0,2207	0,92	0,017
5,11	13,31	$7,729 \times 10^{-4}$	0,2200	0,92	0,018
	24,32	0,00122	0,2238	0,93	0,025

*Coeficiente de correlación o determinación,

** Desviación estándar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inferencias sobre las réplicas de las mediciones

Se realizaron tres réplicas por cada corrida, y un total de 10 corridas o experimentos, determinando que las mediciones de potencial del cianuro residual con el electrodo de ión selectivo son reproducibles: Las réplicas tienen igual variancia (prueba de hipótesis relativa de dos variancias (Montgomery, 1991)), con un nivel de confianza del 95 %.

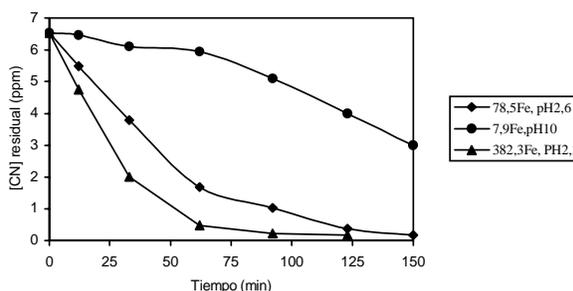


Figura 1. Efecto de la dosificación inicial de reactivos en el pH y cianuro residual, $[\text{CN}]_0 = 6,5$ ppm, $[\text{Fe}]_0$ variable, $\text{pH}_0 = 10$.

Efecto de la composición inicial del sistema en el pH y la remoción de cianuros

En la figura 1 se observa que el pH de la solución con 6,5 ppm CN^- inicial disminuyó bruscamente de 10,6 a 2,3 cuando se añadió 382,3 ppm Fe^{+3} , mientras que se mantuvo prácticamente constante en su valor inicial al dosificar 7,9 ppm Fe^{+3} . Igual comportamiento se observó al variar ahora la concentración inicial a 4 ppm CN^- , figuras 2, donde el pH disminuye a 2,6 para los diferentes valores de hierro inicial.

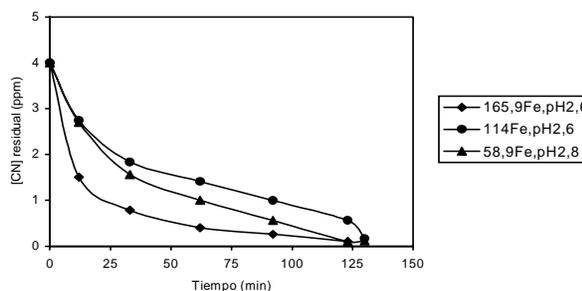


Figura 2. Efecto de la dosificación inicial de reactivos en el pH y cianuro residual, $[\text{CN}]_0 = 4$ ppm, $[\text{Fe}]_0$ variable, $\text{pH}_0 = 10$.

Este hecho se explica por el carácter ácido de la solución de cloruro férrico. Un aumento considerable de hierro induce a una baja sustancial del pH para lograr la

neutralización. Mientras que una baja concentración no afecta el pH de la solución. Tal resultado permitió establecer las condiciones de trabajo.

La reacción del FeCl_3 con el NaOH se visualizó por la formación de un precipitado de hidróxido férrico, prácticamente insoluble en el medio ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-36}$), de color pardo rojizo y consistencia gelatinosa. La consecuencia inmediata de esta reacción no deseada fue la disminución de los iones férricos disponibles para la reacción con el cianuro en el reactor. Se establece entonces una reacción de competencia (Kunz, 1978; Resnick *et al.* 1958).

La reacción del hierro con el ión OH^- es determinante para establecer la disponibilidad de este metal en solución, en efecto el comportamiento de las curvas de hierro residual, figuras 3 y 4, están determinadas por la formación de hidróxido de hierro. En los primeros 12 minutos, se agota el hierro disuelto y se detiene la reacción del cianuro, lo cual se evidencia por el aplanamiento de las curvas.

En la figura 5 se representa el % Remoción de cianuro respecto a la composición inicial de los reactantes. A pH 5, la mayor tasa de remoción se obtuvo a una baja relación de hierro/cianuro inicial (dada en $\text{ppm Fe}^{+3}/\text{ppm CN}^{-1}$), mientras que a pH 12 ocurre todo lo contrario, el mayor porcentaje se logra con una alta relación hierro/cianuro. Esto se explica por la reacción de competencia del hierro con el NaOH .

La dosificación óptima se logró con relaciones de 1,21 y 18,8 $\text{ppm Fe}^{+3}/\text{ppm CN}^{-1}$ a pH 5 y 12 respectivamente, con las cuales se obtiene la mayor remoción, 97,3 y 86,8 %.

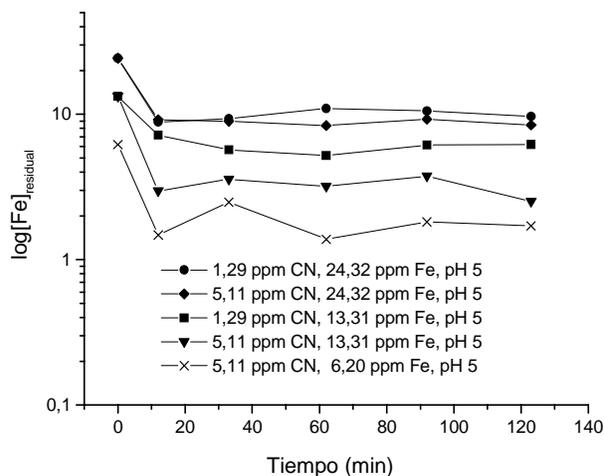


Figura 3. Concentración del hierro residual total en función del tiempo, pH 5.

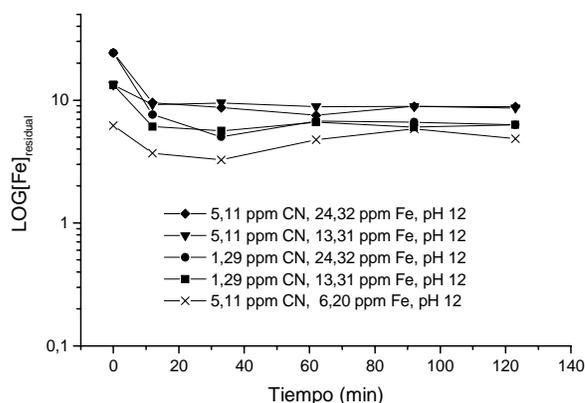


Figura 4. Concentración del hierro residual total en función del tiempo, pH 12.

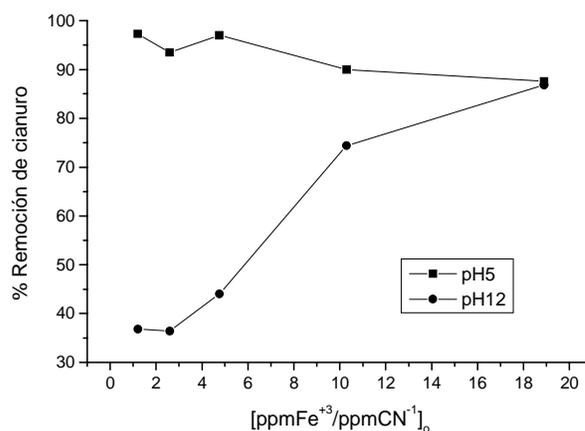


Figura 5. Porcentaje de remoción de cianuro en función de la composición inicial de los reactantes en un reactor discontinuo.

Cinética de la reacción de remoción de cianuros

a) Mecanismo de reacción

Pareciera contradictorio que la concentración de cianuro siguiera disminuyendo después de los 12 minutos, cuando los iones férricos permanecen constantes. Este fenómeno se explica porque la formación de complejos metálicos en una solución de cianuro es un proceso secuencial en la medida en que el metal forma inicialmente un producto de baja solubilidad, el que a su vez reacciona con el ión cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El grado de formación de estos complejos está determinado por el cianuro libre (Lozada *et al.* 1996; Kunz *et al.* 1975; Resnick *et al.* 1958).

b) Ecuación cinética

Es importante señalar que la cinética de la reacción del cianuro con el hierro dependerá de las concentraciones de ambos reactantes en solución, por lo tanto, la ecuación

cinética en su expresión más sencilla y aproximada debe responder a una relación de la siguiente forma, $-r_{CN} = -d[CN]/dt = k[CN]^n[Fe]^m$. Para que esta reacción sólo sea función del ión cianuro debe mantenerse el hierro en exceso, tal como en el caso en estudio.

Para establecer la ecuación cinética se utilizó el método integral (Levenspiel, 1981) que permite analizar los datos y encontrar el orden de reacción (n) y el valor de la constante de velocidad (k). Partiendo de un modelo de primer orden, $-r_{CN} = -d[CN]/dt = k[CN]$, se integra la ecuación y se evalúa para dos condiciones (inicial y final); resultando la ecuación $\ln([CN]/[CN]_0) = -kt$.

Luego, se grafica $\ln([CN]/[CN]_0)$ versus tiempo. Si la tendencia es lineal, entonces los datos se ajustan a la ecuación cinética propuesta y la pendiente representa $-k/2,3$. En caso contrario, se utiliza un modelo de segundo orden, $-r_{CN} = -d[CN]/dt = k[CN]^2$, que una vez integrada resulta: $1/[CN] = 1/[CN]_0 + kt$.

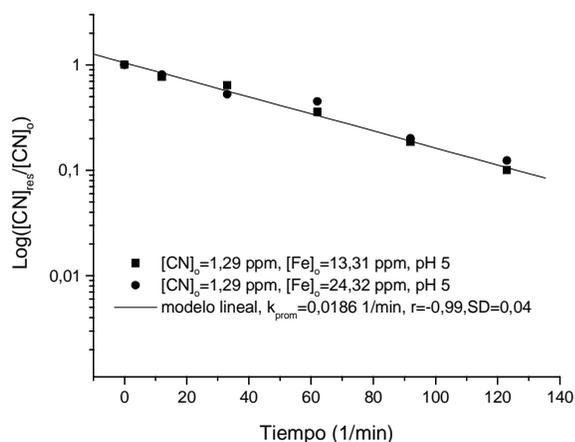


Figura 6. Ensayo de la reacción de primer orden a pH 5 y $[CN]_0 = 1,29$ ppm.

En la figura 6 se muestra que a pH 5 se sigue una cinética de 1er orden respecto al ión cianuro, mientras que a pH 12 la cinética es de 2do orden, figura 7. La constante de velocidad **k**, a 25° C y 1 atm, varía en un rango de 0,0167 a 0,030 min^{-1} en medio ácido, y en un rango de 0,00076 a 0,016 $(\text{ppm}\cdot\text{min})^{-1}$ en medio básico, según Tablas 2.1 y 2.2.

Resnick en 1958, estudió la estabilidad del ión cianato (producto inicial de la oxidación del cianuro con cloro) a diferentes pH en medio ácido (3 a 5,5), obteniendo que la reacción es de 1er orden respecto al ión cianato (CN^-) y de orden 0,5 respecto a los iones H^+ , con **k** a 25° C entre 0,020 a 0,038 min^{-1} y un valor promedio de 0,030 min^{-1} .

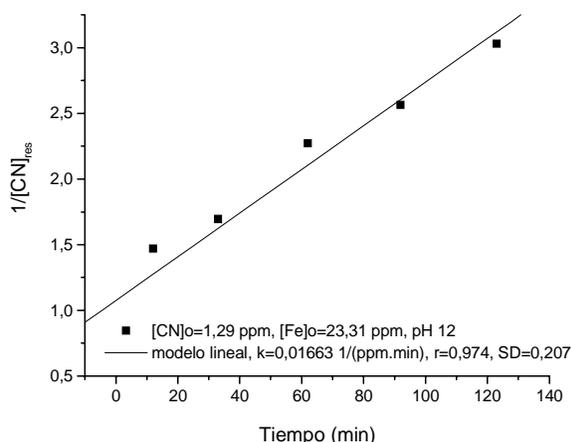


Figura 7. Ensayo de la reacción de segundo orden a pH 12 y $[CN]_0 = 1,29$ ppm.

Comparando con el valor obtenido en este trabajo ($0,024 \text{ min}^{-1}$), se tienen valores muy cercanos, a pesar de provenir de muestras y técnicas de análisis diferentes. En ambos casos, la reacción es controlada por la variación en el ion cianuro como reactivo o producto para una reacción de primer orden en medio ácido.

CONCLUSIONES

Cuando el hierro se encuentra en exceso en la reacción de remoción de cianuro se determinó que la ecuación cinética es de primer orden ácido y de segundo orden en medio básico con respecto al ion cianuro. El tiempo de residencia fue de 2 horas.

La velocidad de la reacción es afectada tanto por el pH como por los iones férricos, dependiendo de la cantidad de cianuro presente en el medio. La dosificación óptima de reactivos fue de 1,21 y 18,8 ppm Fe^{+3} por cada ppm de ión cianuro en un rango de pH desde ácido a básico, con un 87 a 97 % de remoción y una concentración final por debajo del límite permisible ($< 0,2 \text{ ppm CN}^-$ y 10 ppm Fe^{+3}) según Decreto 833 del MARNR 1995.

La constante de velocidad promedio es $0,024 \text{ min}^{-1}$ en medio ácido, valor cercano al reportado en literatura. En cambio, en medio básico es de $0,0012 (\text{ppm}\cdot\text{min})^{-1}$.

La técnica de precipitación con cloruro férrico utilizada en el tratamiento físico-químico de efluentes industriales es efectiva para la remoción de cianuros, esto sin considerar interferencias como sulfuros u otros contaminantes en el medio.

Se recomienda incluir el efecto de los iones OH en la ecuación cinética, para lo cual se deberá ampliar el rango de medición de pH, sobre todo en 7 y 8,5 porque es en este intervalo que se encuentra normalmente el pH de los efluentes de refinera. Ensayar la técnica de precipitación del hierro con NaOH para la remoción de este metal en efluentes industriales con alto contenido de hierro.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado por la Comisión de Investigación de la Universidad de Oriente CI-0202-0783/97 y por Fundacite-Anzoátegui. Se agradece la colaboración a estas instituciones, así como al laboratorio de Análisis Químico de la UDO y a las personas que contribuyeron en la revisión de este artículo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KUNZ R., CASEY J. 1978. Refinery cyanides: A regulatory dilemma. Third Annual Conference on Treatment and Disposal of Industrial Wastwaters and Residues. Houston, USA.
- KUNZ R., LESSARD R. & STARNES P. 1975. Free cyanide-dilemma for refineries. Proc. API, refining, 40 th Midyear meeting, American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- LEVENSPIEL O. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Reverté, S.A. España, 1981.
- LOZADA N., CARRIZALES V., GUTIÉRREZ E. Y LUGO H. 1996. Remoción de Cianuros Mediante Tratamiento Químico-biológico de Efluentes de la Refinería de Puerto La Cruz. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Venezuela.
- MARNR. Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables. 1995. Control de Contaminantes en Efluentes Líquidos, Gaceta Oficial, Decreto 883 del 12 de Diciembre, Venezuela.
- MARSHALL J. 1997. How to Remove Pollutants and Toxic Materials from air and water. A practical Guide Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
- METCALF Y EDDY. 1995. Ingeniería de Aguas Residuales. Vol. 1, 3^{era} edición, McGraw-Hill, España.
- MONTGOMERY D. 1991. Diseño y Análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica, México, 175-338.
- RAMALHO R. 1977. Introduction to Wastewater Treatment Processes. Academic Press INC, USA.
- RESNICK J. D., MOORE W. & ETTINGER M. 1958. "Behavior of Cyanates in Polluted Water". Industrial and Engineering Chemistry, 50:71, January.
- RODRÍGUEZ H. Y CARRIZALES V. 1989. Técnicas de Tratamiento de Efluentes de Cazaberas. Tesis de maestría. Universidad de Oriente, Venezuela.
- VENEZOLANA DE PROYECTOS INTEGRADOS (VEPICA). 1990. Proyecto Sistema de Tratamiento de Efluentes. Manual de Operaciones, tomo I, Venezuela.
- WPFC. 1981. Standard Methods for the Examination of Water y Wasterwater. Fifteenth Edition, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, United States of America.