

TRATAMIENTO DE EFLUENTES CIANURADOS EN UNA PLANTA HIDROMETALÚRGICA DE ORO.**EFFLUENTS TREATMENT A PLANT IN CYANIDE HYDROMETALLURGICAL GOLD.**

Marcela de los Ángeles Figueredo Frías ⁽¹⁾, Blasa Caridad Delgado Diez ⁽¹⁾, Emilio Montejó Serrano ⁽¹⁾, José Castellanos Suárez ⁽¹⁾, Tania Lubian Martínez ⁽¹⁾, Rubén Alcalá Fariñas ⁽¹⁾, Martínez ⁽¹⁾, Yenisey Ávila García ⁽¹⁾.

Los efluentes del proceso de extracción del oro por cianuración no solo contienen cianuro libre sino que también contienen complejos solubles que el cianuro forma con diferentes metales. Estos complejos no poseen la misma estabilidad y por lo tanto su toxicidad y eliminación en cada uno de los casos no es la misma. Este hecho, hace que el tratamiento de los efluentes del proceso de cianuración sea un proceso muy complejo y que las condiciones encontradas para tratar eficazmente un efluente no sean necesariamente las mismas que se podrían aplicar en otro efluente. En el presente trabajo se estudia la aplicación de distintas alternativas de tratamiento para la remoción de cianuro y metales pesados a partir de un efluente residual, procedente de una planta hidrometalúrgica de oro. La alternativa que reportó los mejores resultados resultó ser la adición simultánea de hipoclorito de sodio como oxidante y una sal soluble de hierro seguido de la adición de ácido sulfúrico a los licores clarificados y posterior neutralización con pulpa de cal de los licores tratados finales. Con el procedimiento propuesto para la descontaminación de los efluentes se logró una alta eficiencia de remoción de los cianuros totales (99%) y de las impurezas metálicas (Ni, As, Cu).

Palabras clave: Efluente cianurados, descontaminación, remoción de cianuro.

Effluents from the process of extracting gold from cyanide not only contain free cyanide but also contain soluble cyanide complex form with different metals. These complexes do not have the same stability and therefore their toxicity and clearance in each of the cases is not the same. This fact makes the treatment of effluent cyanide process is a very complex process and the conditions found to effectively treat effluent are not necessarily the same that could be applied in other effluent. In this paper the application of different treatment options for the removal of cyanide and heavy metals from a waste effluent is studied from a gold hydrometallurgical plant. The alternative that reported the highest proved simultaneous addition of sodium hypochlorite as an oxidant and a soluble salt of iron followed by the addition of sulfuric acid to the clarified liquor and subsequent neutralization with lime pulp treated liquors end. With the proposed effluent decontamination procedure a high removal efficiency of total cyanides (99%) and metals (Ni, As, Cu) was achieved.

Keywords: Cyanide effluent, decontamination, removal of cyanide

Recibido: 7 de febrero del 2014

Aprobado en su forma original: 3 de junio del 2014

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona 12028 Km^{1/2} Boyeros, La Habana, Cuba, CP-10800 Correo electrónico: marcela@cipimm.minem.cu

INTRODUCCIÓN

Anualmente, se utilizan más de un millón de toneladas de cianuro de las cuales cerca del 20 % se emplean en aplicaciones mineras en todo el mundo, principalmente, para la hidrometalurgia del oro (Habashi, 1987). El proceso metalúrgico para la obtención de dicho metal a partir de su mena que, normalmente, utiliza cianuro como complejante y disolvente del oro, genera el vertimiento de pulpas residuales (colas) y aguas cianuradas que constituyen un grave peligro medioambiental.

A pesar de dicho problema y de la gran cantidad de investigaciones sobre otros procesos de disolución menos contaminantes, en la actualidad (Navarro; Vargas; Álvarez y Alguacil, 2005) (Chacón; Ruiz y Zapico, 2005), se sigue utilizando la cianuración ampliamente, debido a su bajo costo, eficacia y simplicidad.

Los compuestos cianurados residuales generados en el proceso, son subproductos que tienen el potencial de influir negativamente en los suelos y en las aguas, tanto superficiales como subterráneas, así como en los seres vivos, por ser potentes inhibidores del metabolismo. Se les clasifica como cianuro libre, cianuro débilmente complejado (WAD) y cianuro fuertemente complejado (SAD). Juntos constituyen el denominado "cianuro total" (Scott y Ingles, 1981) (Nava-Alonso; Elorza-Rodríguez; Uribe-Salas y Pérez-Garibay, 2007).

Las normas de vertimientos ambientales, cada vez más estrictas, exigen el cumplimiento de las concentraciones límites admisibles en los indicadores de la contaminación presentes en los desechos y efluentes residuales generados por las plantas de oro, donde el empleo del cianuro de sodio como agente lixivante del metal determina la condición de **alto riesgo que representa su manejo**. Resulta entonces

de vital importancia la aplicación de conceptos de producción más limpia que orienten los procesos tecnológicos hacia la recirculación y reuso de las aguas residuales de dichos procesos.

Los principales métodos empleados para la eliminación de cianuros totales: degradación natural, oxidación química, precipitación y biodegradación, presentan distintos niveles de efectividad, aunque ninguno de ellos, por sí solo, permite alcanzar el 100 % de eliminación, por lo que continua en aumento la investigación hacia el desarrollo de nuevas alternativas (Akcil, 2003) (B. Fernández, 2007).

Siguiendo esta línea, se ha desarrollado este trabajo en el que se investigó la aplicación del hipoclorito de sodio y la sal de hierro, para la remoción de los distintos compuestos cianurados presentes en los efluentes residuales de una planta metalúrgica aurífera. Los reactivos seleccionados son económicos y de fácil manejo, y han sido ampliamente empleados como oxidantes en el tratamiento de aguas. El procedimiento propuesto en este trabajo ha permitido obtener reducciones de toxicidad muy elevadas, especialmente en el caso de los cianuros de níquel, arsénico y cobre, y la eliminación del metal por precipitación principalmente como hidróxido.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la ejecución de las pruebas de tratamiento se muestrearon las aguas residuales del depósito de colas, las cuales fueron previamente caracterizadas determinándose la concentración de cianuros libres, totales y metales (Ni, Co, As, Cu, Fe, Pb, Cd, Zn, Mn, Cr_T y sólidos suspendidos totales (SST).

Los métodos de análisis empleados para la determinación de los indicadores de la contaminación se resumen a continuación:

Tabla 1. Métodos de caracterización empleados para la determinación de los indicadores de la contaminación.

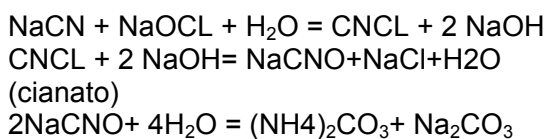
Parámetros	Método	Lugar de realización
pH	Potenciométrico con electrodo combinado	In situ
CN _T cianuros totales	Destilación de cianuros totales, Standard Methods, 4500-CN °C, 1995	Laboratorio
CN libres	Método Volumétrico, Standard Methods, 4500-CN °D, 1995.	Laboratorio
Metales en (Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Mn)	AA, ICP	Laboratorio

Para la ejecución de las pruebas de laboratorio se emplearon los métodos de oxidación siguientes:

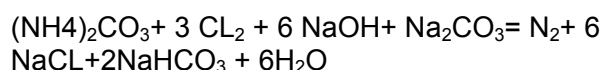
- Cloración alcalina
- Proceso con peróxido de hidrógeno
- Precipitación de metales tóxicos con empleo de sulfato ferroso heptahidratado.

La cloración alcalina es un proceso químico que consiste en la oxidación y destrucción del cianuro libre y los complejos débiles bajo condiciones alcalinas (pH = 10,5-11,5). El cloro se suministra en forma líquida o gaseosa o bien, como hipoclorito de sodio en forma sólida (Smithand Mudder, 1991).

Reacciones involucradas:



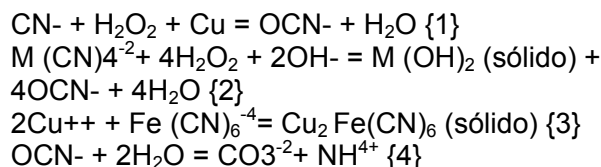
Esta hidrólisis requiere de un tiempo aproximado de 1,0-1,5 horas. Si se añade hipoclorito en exceso, el amoníaco reacciona posteriormente mediante un proceso de cloración hasta el punto de aumento rápido del cloro residual, para generar nitrógeno gaseoso como indica la ecuación a continuación:



Normalmente el proceso no se lleva hasta la fase de punto de inflexión debido al aumento de la demanda de cloro y al excesivo período de reacción que se requiere por el elevado pH usado en el proceso.

El consumo de hipoclorito depende del grado de concentración de los componentes oxidables en el efluente, variando de 5 a 12,5 g/g de CN_T.

El uso de H₂O₂ es excepcionalmente favorable desde el punto de vista medio ambiental ya que se forman productos no tóxicos durante la reacción, no tiene lugar un aumento de sales en el agua y un exceso de agente oxidante no tiene efectos nocivos sobre canales de agua abiertos pues se descomponen en sustancias inocuas como son el agua y el oxígeno (Botz, 2001).

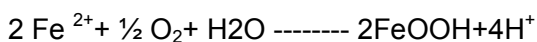


El peróxido de hidrógeno en presencia de cobre oxida el cianuro libre a cianato como se ve en la ecuación (1). El cianuro combinado con cadmio, cobre, níquel y cinc (las formas de

cianuros metálicos complejos dissociables por ácido débil) se oxida también a cianato durante el proceso.

El proceso con sulfato ferroso remueve tanto a los iones arseniato como arsenito, debido a la capacidad de adsorción que existe en el FeOOH e hidróxidos de Hierro formados a determinadas condiciones de potencial y pH. Las especies de arsénico presentes: arsenito y arseniato se adhieren a la superficie de los óxidos de hierro formando flóculos que tienden fácilmente a precipitar [B. Fernández, 2007]. Debido a que el tratamiento de arsénico suele ser posterior a una etapa previa de tratamiento para otros contaminantes, el pH de la solución determinará la concentración de especies de iones arsenito y arseniato presentes en la solución y que además determina la eficiencia de remoción de arsénico por este método.

La adición de ión ferroso producto de la hidrólisis del sulfato ferroso se oxida de acuerdo con la siguiente reacción:



La proporción de oxidación de Fe^{+2} es lenta a pH menores de 6 y crecen a pH mayores a este valor, de acuerdo al diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O a 25^oC. Debido a que el tratamiento de arsénico suele ser posterior a una etapa previa de tratamiento por otros contaminantes, el pH de la solución determinará la concentración de especies de iones arsenito y arseniato presentes en la solución y que además determina la eficiencia de remoción de arsénico por este método.

Los parámetros a determinar con las pruebas fueron:

- a) La variante de tratamiento seleccionada será aquella en que se obtenga las condiciones de pH y dosis óptima de oxidante que permita alcanzar una detoxificación efectiva y eficiente del cianuro total y las impurezas metálicas en solución.

- b) Los reactivos empleados para las pruebas de tratamiento químico fueron los siguientes:

- ✓ Hipoclorito de sodio NaOCL; solución (74g/l)
- ✓ Peróxido de hidrógeno H₂O₂; solución (30% v/v)
- ✓ Sulfato Ferroso Heptahidratado FeSO₄ · 7 H₂O, polvo GA
- ✓ Sulfato de cobre pentahidratado CuSO₄ · 5 H₂O, polvo GA
- ✓ Ácido clorhídrico GA 32% v/v
- ✓ Ácido sulfúrico GA 98%

Los reactivos usados como sulfato ferroso heptahidratado (160 g/L) y sulfato de cobre pentahidratado (100 g/L) fueron preparados en disoluciones para cada prueba. La dosis de sulfato ferroso heptahidratado aplicada fue de **50 g de sal/g de As**.

Los reguladores de pH utilizados fueron: Cal viva, hidróxido de sodio y ácido clorhídrico y sulfúrico.

Las muestras tratadas fueron analizadas tan pronto como fue posible dentro de las 24 horas posteriores a la toma de las muestras. En aquellos casos donde fue necesario conservarlas se realizó mediante la adición de hidróxido de sodio a un pH mayor de 12-12,5 y refrigeradas a 4^o C en la oscuridad, tal que permanecieran estables hasta el análisis. Se procedió a guardar las muestras herméticamente cerrada con el mínimo de aire, protegerla de la luz y el sol. El tiempo establecido entre la toma de muestra, la preservación y el análisis químico fue el indicado, según se establece en la norma ISO 5667-3/2003.

Los ensayos se realizaron en un equipo de pruebas de Jarras, manteniendo constante la velocidad de agitación y variando la dosis de agente oxidante. El volumen de solución empleado fue de 800 ml y el tiempo de reacción fue de 2 horas en todas las pruebas.

En una primera etapa se ejecutaron pruebas, aplicando los métodos de oxidación con

peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y sulfato ferroso heptahidratado y la combinación de estos oxidantes. Esto nos permitió determinar la eficiencia de remoción de cianuros totales y metales, así como establecer las condiciones de pH y dosis de agente oxidante para cada uno de los distintos métodos estudiados.

En una segunda etapa se realizaron pruebas combinando el oxidante seleccionado en la etapa anterior (hipoclorito de sodio) con sal de hierro. Además se utilizó otra combinación de agentes oxidantes: peróxido de hidrógeno con sal de cobre.

Las muestras tratadas fueron filtradas, separando las fases en los licores para remover los precipitados formados, y luego se realizaron los análisis de cianuros libres y totales así como los metales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en la caracterización química de las aguas residuales provenientes de la presa de colas se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización de las aguas residuales contenidas en la presa de colas.

Punto de Muestreo	Concentración de metales ppm														
	CN _T	pH	Conductividad (µS/cm)	As	Ni	Co	Zn	Pb	Cu	Fe	Sb	Cd	Mn	Cr _T	SST
Presa de colas	105	9,73	1425	3,4	55,39	1,82	< 0,2	< 0,1	5,03	1,22	< 0,08	< 0,005	< 0,1	< 0,02	52
NC 827/2012 Agua potable: Requisitos sanitarios (CMA)	0,07	6,5-8,5	-	0,05	0,02	-	5,0	0,05	2,0	0,3	-	0,005	0,1	0,05	-

CMA: Concentración Máxima Admisible

La norma seleccionada aplicable en este caso es la **NC 827/2012** Agua potable: Requisitos sanitarios, clasificando el cuerpo receptor como clase (A), teniendo en cuenta que las muestras ensayadas provienen de un depósito de cola ubicado sobre una cuenca acuífera importante.

Como se observa en la Tabla 2. la caracterización química promedio de las pulpas residuales que se vierten a la presa de colas en su fase líquida, han reportado concentraciones de metales tóxicos (Cu= 5,03 ppm, As= 3,4 ppm, Ni=55,4 ppm, Co=1,82 ppm y CN_T= 105 ppm), por encima de las

concentraciones máxima admisible establecida en la **NC 827:2012** para los indicadores evaluados.

A continuación en la Tabla 3. se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de tratamiento con empleo de peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, sal de hierro y la combinación de estos oxidantes.

Como se observa, de los métodos ensayados el que reportó las concentraciones más bajas de Ni, Cu y Fe fue el tratamiento con hipoclorito de sodio donde se obtuvo una remoción de 99,1 % para el Ni. La

concentración de los metales obtenidos después del tratamiento indica que hubo una disminución considerable de los cianuros WAD (remoción de sus complejos).

La aplicación de un incremento en la dosis de peróxido de hidrógeno produjo una disminución significativa de la concentración de cianuros totales hasta valores de 1,6 ppm para una remoción de un 98,5%, sin embargo la remoción del Ni fue de un 47,8%.

Tabla 3. Comportamiento de los indicadores de la contaminación obtenidos en el primer grupo de pruebas de tratamiento.

Oxidante	Dosis g/gCNT	Concentración de metales (ppm)					
		CN _T	Ni	Co	Zn	Cu	Fe
Peróxido de hidrógeno	12	19,02	42,59	1,65	<0,2	1,087	0,5
	18	1,6	28,91	1,62	<0,2	1,433	0,5
Hipoclorito de sodio	12	6,41	0,5	1,69	<0,2	0,5	0,5
	18	4,2	0,5	1,64	<0,2	0,5	0,5
Peróxido y sal de hierro	18	15,7	47,29	1,5	<0,2	0,5	0,5
Sal de hierro y cal	50 g/gAs	31,62	56,58	1,67	<0,2	5,03	0,5
Peróxido e Hipoclorito	6 y 12	12,9	12,5	1,82	0,2	0,5	0,5

El incremento de la dosis de hipoclorito no tuvo un efecto significativo sobre la remoción de metales. La concentración obtenida para los cianuros totales fue de 6,41 para una dosis de 12 g NaOCl/gCNT y de 4,2 ppm para una dosis de 18 g NaOCl/gCNT, resultados que aún no alcanzan las exigencias de las normas ambientales de vertimiento. Se observó en las pruebas con hipoclorito la formación de un precipitado negro en forma de partículas muy

finas lo cual indicó la precipitación del níquel como sulfuro presente en las aguas.

En la prueba realizada con la sal de hierro y cal se obtuvieron resultados similares a los mostrados por el residual sin tratar excepto para el Fe. Con relación al Co se observó que ninguno de los métodos empleados remueve este metal. En la Tabla 4. se muestra la eficiencia de remoción de metales y cianuros obtenida en las pruebas de tratamiento.

Tabla 4. Eficiencia de remoción de metales y cianuros totales obtenidos en el primer grupo de pruebas de tratamiento.

No. Prueba	Oxidante	Eficiencia de remoción de metales (%)				
		Ni	Co	Cu	Fe	CN _T
P-1	Peróxido de hidrógeno	23,11	9,34	78,39	59,02	81,89
P-2		47,81	10,99	71,51	59,02	98,48
P-3	Hipoclorito de sodio	99,10	7,14	90,06	59,02	93,9
P-4		99,10	9,89	90,06	59,02	96,0
P-5	Peróxido y sal de hierro	14,62	17,58	90,06	59,02	85,05
P-6	Sal de hierro y cal	-	8,24	-	59,02	69,89

En función de los mejores resultados obtenidos en las pruebas anteriores se decide realizar otro grupo de pruebas con el objetivo de

optimizar la dosis de hipoclorito de sodio. En las tablas 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5. Comportamiento de los indicadores de la contaminación en las pruebas de tratamiento con empleo de hipoclorito de sodio y sal de hierro.

No. Prueba	Dosis g/gCNT	Concentración de metales (ppm)					
		CN _T	Ni	Co	Zn	Cu	Fe
P-8	10	8,46	0,83	1,72	0,2	0,5	0,5
P-9	12	4,9	0,5	1,61	0,2	0,5	0,5
P-10	18	3,12	0,5	1,67	0,2	0,5	0,5

Tabla 6. Eficiencia de remoción de metales y cianuros totales obtenidos en las pruebas de tratamiento con hipoclorito de sodio y sal de hierro.

No. Prueba	Dosis g/gCNT	Eficiencia de remoción de metales (%)				
		Ni	Co	Cu	Fe	CN _T
P-8	10	98,50	5,49	90,06	59,02	91,94
P-9	12	99,10	11,54	90,06	59,02	95,33
P-10	18	99,10	8,24	90,06	59,02	97,03

Como se observa en la Tabla 5. los resultados alcanzados muestran que al aumentar la dosis de hipoclorito de sodio no disminuyeron significativamente las concentraciones. Se realizaron un grupo de pruebas con empleo de peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre pentahidratado como catalizador, con el objetivo de evaluar esta técnica de tratamiento.

obtenidas para los metales, sin embargo la concentración de cianuros totales disminuyó hasta 3,12 ppm.

La dosis de peróxido de hidrógeno empleada fue de 12 g/gCN_T. Los resultados obtenidos se muestran en las tabla 7.

Tabla 7. Comportamiento de los indicadores de la contaminación en las pruebas de tratamiento con empleo de peróxido de hidrógeno y sal de cobre.

No. Prueba	g sal Cu/g CN _T	Concentración de metales (ppm)					
		CN _T	Ni	Co	Zn	Cu	Fe
P-11	0,37	79,7	51,3	1,76	0,2	2,29	0,5
P-12	0,55	78,2	49,7	1,74	0,2	1,99	0,5
P-13	0,74	75,28	47,93	1,66	0,2	1,08	0,5
P-14	1,1	72,3	48,54	1,49	0,2	1,98	0,5
P-15	1,47	70,8	49,52	1,56	0,2	1,58	0,5

Los resultados muestran que la sal de cobre adicionada en presencia de peróxido de hidrógeno no logró remover eficientemente los metales (Figura 1) y cianuros totales. Se

observó un ligero incremento de la remoción de cobalto con el incremento de la sal de cobre.

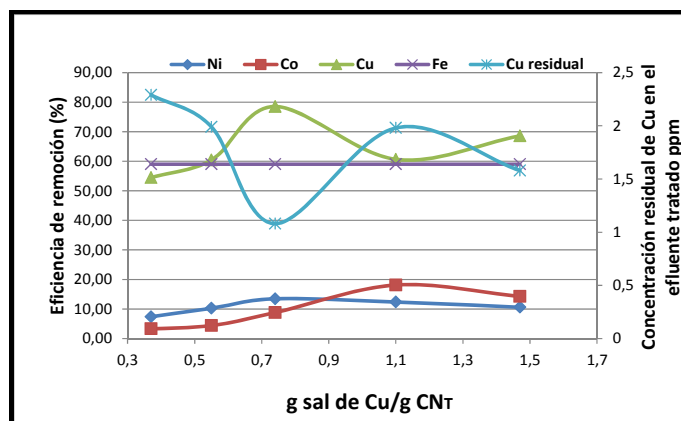


Figura 1. Comportamiento de la eficiencia de remoción de metales en las aguas tratadas con empleo de peróxido de hidrógeno y sal de cobre.

Se realizó otro grupo de pruebas incrementando la sal de cobre en el tratamiento con peróxido seguido de la adición

de la sal de hierro a razón de 50 g de sal/ g de As. Los resultados se muestran en las tabla 8.

Tabla 8. Comportamiento de los indicadores de la contaminación en las pruebas de tratamiento con empleo de peróxido de hidrógeno, sal de cobre como catalizador y sulfato ferroso.

No. Prueba	g sal Cu/g CN _T	Concentración de metales (ppm)					
		CN _T	Ni	Co	Zn	Cu	Fe
P-16	3,0	69,04	35,0	1,1	0,2	17,67	0,5
P-17	5,0	58,4	32,0	1,18	0,2	19,7	0,5
P-18	10	42,5	31,0	1,1	0,2	20,78	0,5
P-19	20	21,8	22,0	1,13	0,2	26,5	0,5

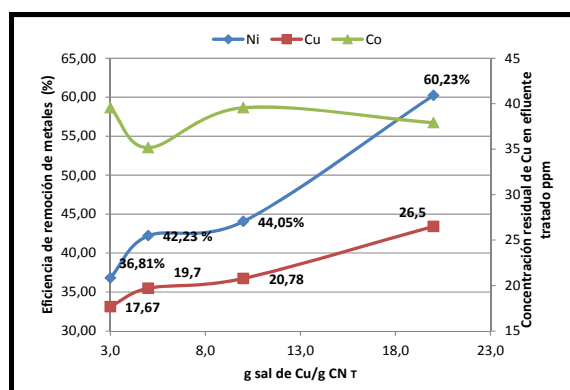


Figura 2. Comportamiento de la eficiencia de remoción de metales en las aguas tratadas con empleo de peróxido de hidrógeno, sal de cobre y sulfato ferroso.

Como se observa en la Figura 2. un incremento de la sal de cobre y la adición del sulfato ferroso en el tratamiento, no reportaron una eficiente remoción de metales. Se obtuvo para el Ni y Co hasta un 60 y 38 % respectivamente. Los complejos de Co al igual que los de hierro son muy estables y difíciles de eliminar.

El comportamiento obtenido para los cianuros totales no reportó una alta eficiencia. Se alcanzaron alcanzándose concentraciones del orden de 21,8 ppm para una dosis de 20 g de sal de Cu/ g CN_T. Con relación al cobre se observó un incremento de su concentración en el licor tratado.

En general podemos decir que los resultados alcanzados indican que el Ni se remueve

eficientemente (99,1%) con el hipoclorito de sodio en todas las pruebas realizadas, observándose para el Cu una remoción de hasta un 90,6%. En donde se aplicó la mezcla de ambos reactivos sólo se alcanzó para el Ni un 77,43% de remoción, manteniéndose la eficiencia obtenida para el Cu.

El comportamiento observado para el peróxido de hidrógeno en presencia de cobre como catalizador no reportó resultados satisfactorios en cuanto a remoción de Ni y Cu en las pruebas realizadas. Cabe destacar que en las pruebas P-16 a P-19, la eficiencia de Ni alcanzada fue de hasta un 60% sin embargo la concentración de cobre en los licores tratados se incrementó hasta 26,5 ppm con el aumento de la dosis de la sal de cobre.

Las concentraciones obtenidas para los cianuros totales con el empleo del hipoclorito sólo alcanzan las 4,2 ppm para una remoción de un 96%, que aún no logran alcanzar la norma de vertimiento ambiental que es de 0,07 ppm.

En base a los resultados obtenidos podemos decir que el método de tratamiento que ha ofrecido los mejores resultados en la descontaminación de los residuales tratados es la aplicación del hipoclorito de sodio combinado con la sal de hierro, en las dosis de 12 g/gCN_T y 50 g sal/g As.

La dosis de oxidante se seleccionó teniendo en cuenta que un incremento de la cantidad de hipoclorito en los efluentes tratados incorpora cloro residual y cloraminas que se forman por reacción del oxidante con el amoníaco en disolución. Estos compuestos son muy tóxicos para la vida acuática y se requeriría para su vertimiento de la eliminación del cloro hasta alcanzar las normas de vertimiento que es de (≤2,0ppm) según norma NC: 827/2012.

Con los mejores resultados obtenidos en los ensayos iniciales se decide realizar un grupo de pruebas para continuar mejorando los resultados alcanzados en cuanto a los

cianuros totales. En tal sentido se establecieron dos alternativas de tratamiento de las aguas en función de la forma de adición del hipoclorito y la sal de hierro:

Alternativa No.1. Tratar las aguas adicionando inicialmente el hipoclorito de sodio dejar reaccionar por una hora y seguidamente adicionar la sal de hierro agitando durante una hora más, al cabo de ese tiempo detener la agitación y esperar media hora hasta que precipiten la gran mayoría de los flóculos formados y adicionar ácido sulfúrico.

Alternativa No.2. Tratar las aguas adicionando simultáneamente el hipoclorito de sodio y la sal de hierro y dejar reaccionar por dos horas. Al concluir el tiempo de reacción establecido detener la agitación, esperar media hora hasta que precipiten la gran mayoría de los flóculos formados y adicionar ácido sulfúrico.

En ambos casos la dosis de hipoclorito empleada fue de 12 g /g CN_T y la sal de hierro a razón de 50 g/ g As. Los resultados obtenidos al aplicar las dos alternativas propuestas se muestran a continuación en las Tablas 9 y 10.

Tabla 9. Comportamiento de la concentraciones promedios en las pruebas de tratamiento con hipoclorito y sal de hierro.

No. Prueba	Concentración de metales (ppm)										
	CN _T	CN _L	Ni	Co	Zn	Cu	Fe	As	Cd	Sb	Cr
P-20 ^o PC	6,8	<1,0	0,5	1,66	0,2	0,5	0,5	0,044	0,001	0,017	0,003
P-21 ^o **PC	5,7	<1,0	0,5	1,71	0,2	0,5	0,5	0,044	0,001	0,017	0,003

Tabla 10. Eficiencia de remoción de metales y cianuros totales obtenidos en las pruebas de tratamiento con hipoclorito y sal de hierro.

No. Prueba	Eficiencia de remoción de metales (%)									
	CN _T	Ni	Co	Zn	Cu	Fe	As	Cd	Sb	Cr
P-20* PC	93,5	99,10	8,79	-	90,06	59,02	98,71	80,0	78,8	85,0
P-21**PC	94,6	99,10	6,04	-	90,06	59,02	98,71	80,0	78,8	85,0

PC: Presa de cola *Alternativa No.1, ** Alternativa No.2

Como se observa en la tabla 9 ambas alternativas muestran resultados similares en las concentraciones de metales alcanzadas, excepto para el Co que no se remueve en las condiciones estudiadas. Las concentraciones obtenidas corroboraron los resultados reportados en las pruebas anteriores.

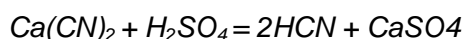
Con relación al comportamiento obtenido para los cianuros totales, los resultados indicaron que no se logra alcanzar la norma de vertimiento (0,07ppm). El tratamiento se continuó con ácido sulfúrico alcanzándose los siguientes resultados (Tabla 11):

Tabla 11. Comportamiento del pH en los licores tratados con ácido sulfúrico.

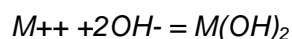
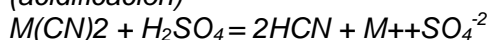
pH	Consumo total de H ₂ SO ₄ (L/m ³)	t (h)			CN _T (ppm)
		24	48	72	
2,0	0,52	2,14	2,2	2,19	<1,0
5,0	0,07	6,43	6,3	6,5	3,46
7,0	0,04	8,07	8,1	8,5	6,37

El empleo del ácido sulfúrico para ajustar el pH de los licores a 2 mostró una tendencia a mantenerse estable en el tiempo. En los resultados obtenidos se observó que a pH=2,0 se alcanzaron los mejores resultados de cianuros totales <1 ppm. Con relación a los valores obtenidos a pH 5 y 7 para la concentración de cianuros totales, se puede decir que se transformaron en ácido cianhídrico el cianuro libre, los complejos cianurados de Zn y parte de los complejos WAD (Cobre, Zinc y Níquel) respectivamente, pero no se logró transformar eficientemente los cianuros más estables de hierro y cobalto.

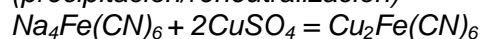
La química simplificada del proceso se representa con las siguientes reacciones:



(acidificación)



(precipitación/reneutralización)



(rojo/pardo) + 2Na₂SO₄

(eliminación de cianuro de hierro)

La eficiencia de remoción final de los cianuros totales con la solución de tratamiento propuesta fue de 99 %.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas, se propone tratar las aguas contaminadas de la siguiente manera:

Los licores cianurados contenidos en la presa de cola serán tratados para la remoción de cianuros e impurezas metálicas, aplicando hipoclorito de sodio y sal de hierro simultáneamente, durante un tiempo de reacción de dos horas. Posteriormente los licores tratados clarificados se tratan con ácido sulfúrico hasta pH=2,0, el licor tratado final se

neutraliza con la suspensión de cal al 20% hasta pH=7,5 para su disposición final. Durante la neutralización los cationes metálicos liberados son precipitados como hidróxidos.

Los índices de consumo de los reactivos empleados en las pruebas de tratamiento se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Índices de consumo de reactivos para la solución de tratamiento propuesta.

Reactivo	Especificaciones	Índice de consumo
Cal	60-65% CaO	1,5 kg/m ³
NaOCL	10-12 %	12 g / g CN _T
H ₂ SO ₄	98%	0,52 L/m ³
Sal de hierro	98% Pureza	50 g/gAs

La concentración de CN_T no cumple la norma de vertimiento, debido al método de análisis empleado cuyo límite de detección es 0,2 ppm. Por tanto para llevarlo a la norma de vertimiento (0,07 ppm) basta con diluirlo con agua fresca en proporción de 2 agua fresca: 1 de licor tratado, lo cual se realizaría en caso de vertimientos emergentes y muy controlados. La concepción de las plantas de oro prevén **un diseño de cero vertimiento**, entendiéndose operar la instalación industrial con el máximo de recirculación de aguas al proceso.

CONCLUSIONES

1. El procedimiento obtenido para la destoxificación de cianuro y metales tóxicos de los licores residuales tratados reportó una alta eficiencia de remoción de CN_T y metales pesados de hasta un 99 %, lo que permite obtener un agua apta para recircular al proceso industrial o para su vertimiento emergente y muy controlado, tras una dilución que permita la disminución del CN_T a la norma establecida.
2. Se obtuvieron los índices de consumo de reactivos a emplear en el proceso de descontaminación.

3. El método combinado de degradación por oxidación y precipitación, empleado resultó ser eficaz y aplicable para el tipo de efluente cianurado estudiado.

BIBLIOGRAFÍA

- Akcil, A. 2003. *Biotechnology*. Adv. 21:501-511p.
- Botz, M.M. 2001. Overview of cyanide treatment methods, London, UK. *Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd*: 28-30p.
- Chacón, L.; Ruiz, F. y Zapico, R. 2005. Madrid. *Rev. Metal*. Vol. Extra: 390-394p
- Fernández., B. 2007. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo.
- Habashi, F. 1987. *C.I.M Bulletin* 680:108-114p.
- Nava-Alonso, F; Elorsa-Rodríguez, E.; Uribe-Salas, A. y Pérez-Garibay, R. 2007. Madrid. *Rev. Metal*. 43:20-28p.
- Navarro, P; Vargas, C; Álvarez, R y Alguacil, F. J. 2005. *Rev. Metal*. Madrid 41: 12-20p.
- Scott, J.S y Ingles, J. 1981. *Canadian Mineral Processors Thirteenth Annual Meeting*, Ottawa, Canada, The Canadian Mineral Processors Society (Eds.), Ottawa, Canada, 380-418.
- Smith, A. And Mudder, T.I. 1991. *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes* London, Mining Journal Books