

APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE TRATAMIENTO PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES RESIDUALES CIANURADOS.

APPLICATION OF TREATMENT TECHNIQUES FOR REMEDIATION OF SEWAGE CYANIDE EFFLUENT.

Lidia Rosa Calzada González ⁽¹⁾, Marcela Figueredo Frías ⁽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. El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio comparativo de la aplicación de las técnicas de tratamiento para la remoción de cianuro y metales tóxicos contenidos en efluentes cianurados, provenientes de dos menas auríferas las que llamaremos Mena tipo I y Mena tipo II. Los métodos de tratamiento empleados fueron la oxidación con hipoclorito de sodio y la precipitación química con sal de hierro. Como resultado importante del estudio se demuestra que la selección del sistema de depuración conveniente para el tratamiento de cada efluente está determinado por las características inherentes al tipo de menas en explotación y la tecnología para su procesamiento, reportándose en ambos casos una alta eficiencia de remoción de cianuros de hasta un 95% y metales tóxicos (Ni, Cu, As, Zn, Pb) que cumplen las concentraciones máximas admisibles exigidas por normas ambientales de vertimiento aplicables.

Palabras clave: Remoción de cianuro, efluentes residuales, descontaminación

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. The objective of this paper is a comparative study of the application of treatment techniques for the removal of cyanide and toxic metals in cyanide effluents from two gold ores. The treatment methods used were the sodium hypochlorite oxidation and chemical precipitation with iron salt. An important result of the study shows that the choice of system convenient purification to treat each effluent is determined by the inherent characteristics of each mining in particular, reporting in both cases a high removal efficiency of cyanide up to 95 % and toxic metals (Ni, Cu, As, Zn, Pb) which satisfies the maximum allowable concentrations required by applicable environmental standards shedding.

Key words: Removal of cyanide, sewage effluent, remediation

Recibido: 10 de julio del 2014

Aprobado en su forma original: 8 de septiembre del 2013

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona 12028 Km1^{1/2} Boyeros, La Habana, Cuba, CP-10800 Correo electrónico: lidia@cipimm.minem.cu

INTRODUCCIÓN

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.

Los compuestos cianurados residuales generados en los procesos de cianuración de menas auríferas, 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 complejo (WAD) y cianuro fuertemente complejo (SAD). Juntos constituyen el denominado "cianuro total" (Nava-Alonso, 1981).

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio comparativo de la aplicación de las técnicas de tratamiento para la remoción de

cianuro y metales tóxicos, contenidos en efluentes cianurados provenientes de dos menas auríferas las que llamaremos Mena tipo I y Mena tipo II. Los métodos de tratamiento empleados fueron la oxidación con hipoclorito de sodio y la precipitación química con sal de hierro.

Para dar cumplimiento a las exigencias de las normativas ambientales vigentes, se realizaron durante las pruebas en planta piloto un grupo de ensayos con el fin de obtener un procedimiento de tratamiento que permitiera una remoción eficiente de los contaminantes y la destrucción de los cianuros presentes en las colas residuales del proceso, con vista a recircular el máximo de las aguas tratadas y disponer las colas finales tratadas en la presa de colas.

Los procedimientos propuestos en este trabajo permiten obtener reducciones de toxicidad muy elevadas, especialmente en el caso de los cianuros de níquel, arsénico y cobre, y la eliminación de los metales tóxicos por precipitación principalmente como hidróxidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

La caracterización química promedio de los licores residuales generados por cada tipo de mena fueron previamente caracterizados y su composición se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de la caracterización química promedio de los licores estudiados.

Licores residuales	Concentración de metales (ppm)													
	CN _T	pH	Conducti- vidad (µS/cm)	As	Ni	Co	Zn	Cu	Fe	Sb	Cd	Mn	Cr _T	SST
Licores Mena Tipo I	164,5	11,3	-	0,06	< 0,02	< 0,02	1,48	8,03	-	< 0,02	< 0,005	< 0,1	< 0,02	-
Licores Mena tipo II	105	9,73	1425	3,4	55,39	1,82	< 0,2	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	2,0	0,3	-	0,005	0,1	0,05	-
NC 27/2012 Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado (CMA)	< 0,5	6-9	< 4x10 ³	< 0,5	-	-	5,0	< 0,5	-	-	< 0,3	-	2,0	-

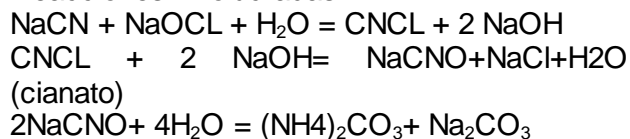
CMA: Concentración Máxima Admisible

Los métodos de oxidación aplicados en los esquemas de tratamiento fueron los siguientes:

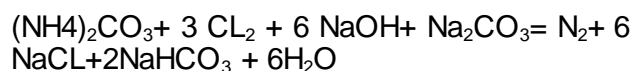
- ✓ Precipitación de metales tóxicos con empleo de sulfato ferroso heptahidratado (Mena Tipo I).
- ✓ Cloración alcalina (Mena Tipo II).

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 (Smith, A. y 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:



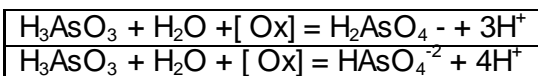
Normalmente el proceso no se lleva hasta la fase de punto de inflexión debido al aumento de la demanda de cloro y al excesivo período de reacción que se requiere por el elevado pH usado en el proceso. El consumo de hipoclorito depende del grado.

Existen alrededor de 14 tecnologías para remover el arsénico del agua, con eficiencias que van desde 70 hasta 99%. Los métodos de coagulación-floculación y ablandamiento con cal son los más usados en grandes sistemas y no se emplean exclusivamente para remover el arsénico. La eficiencia del proceso elegido depende de la concentración inicial, del estado de oxidación del arsénico y del pH.

Las tecnologías para remover arsénico son excelentes para la especie de As (V), por lo que el As (III) debe ser oxidado a As (V) para poder ser eliminado. Las tecnologías desarrolladas para la eliminación de arsénico, reportan diversos mecanismos mediante los

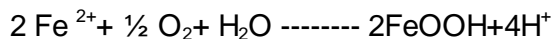
cuales puede removerse el arsénico, entre ellos cuando se combinan sus iones con metales como el hierro, el aluminio, principalmente, o el itrio y el lantano. Estos metales pueden adsorber el arsénico ya que precipitan masivamente en forma de hidróxidos.

Debido a que el As^{+5} es más fácil de remover que el As^{+3} , el tratamiento para su remoción se inicia con la oxidación del As^{+3} a As^{+5} . Los oxidantes utilizados son: cloro, hipoclorito de calcio y permanganato de potasio. Esto se debe a que las constantes de disociación del As^{+5} son menores que las del As^{+3} y por lo tanto su disociación es mayor. Esto es consecuencia de la mayor eficiencia de remoción del arseniato frente a la del arsenito. Reacciones de oxidación de arsenito a arseniato



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 de arsenito y arseniato se adhieren a la superficie de los óxidos de hierro formando flóculos que tienden fácilmente a precipitar (Fernández, 2007).

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



La reacción 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 $Fe-H_2O$ a $25^\circ C$. 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.

El procedimiento para eliminar **el cobre** consiste en eliminar primero el cianuro, eliminando seguidamente el metal. Los contenidos de cobre residual que se consiguen son del mismo orden que los contenidos de cianuro, ya que la razón molar de cianuro a cobre varía de 2/1 a 3/1. Los procesos de tratamiento convencional, consistentes en precipitación con cal, adición de sulfuro, adición de cloruro férrico y coprecipitación del ferrito, pueden dar lugar a contenidos de cobre en el efluente de menos de 0,05-0,15 mg/l, dependiendo de las concentraciones iniciales (Smith, A. y Mudder, 1991).

El zinc está presente en las aguas residuales de cianuración en concentraciones que varían de menos de 0,10 a 100 mg/l, dependiendo del proceso de extracción de oro que se esté empleando. Su complejo con cianuro es muy débil y frecuentemente los procesos convencionales de eliminación (por ejemplo, la precipitación) pueden reducir los contenidos de cinc a menos de 0,10 mg/l. La eliminación del zinc no plantea por lo general dificultades importantes para cumplir los criterios necesarios de calidad del agua (Smith, A. y Mudder, 1991).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el estudio se aplicaron dos normas de vertimiento para evaluar las concentraciones máximas admisibles de los indicadores de la contaminación, para cada tipo de mena en función del cuerpo receptor final.

La norma aplicada en la mena **tipo I** fue la **NC 27/2012** teniendo en cuenta que el cuerpo receptor se clasificó de **clase C**. Los indicadores de la contaminación evaluados reportaron concentraciones promedio de metales tóxicos $Cu = 8,03$ ppm y $CN_T = 164,5$ ppm por encima de la concentración máxima admisible.

La norma seleccionada aplicable en la mena de **Tipo II** fue la **NC 827/2012** Agua potable:

Requisitos sanitarios. En este caso se consideró un cuerpo receptor de **clase A** y se plantea en estos casos en la **NC 27/2012** en su acápite 5.1 que:

- * *En el acápite 5.7 se plantea que "ningún vertimiento efectuado en cuerpos receptores de **categoría A** podrá elevar los tenores de compuestos inorgánicos tóxicos y orgánicos tóxicos a valores superiores a los establecidos en **NC 827/2012 como concentraciones máximas admisibles**".*

Los resultados de los indicadores de la contaminación reportaron 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.

Como se observa en ambos casos los límites establecidos para cada indicador de la contaminación depende del cuerpo receptor final, observándose que el residual de tipo I presenta concentraciones tóxicas para el Cu y CN y en la mena tipo II los elementos tóxicos son Cu, As, Ni y CN. Entonces en función de los límites definidos se establece las concentraciones a alcanzar con los esquemas de tratamiento propuestos.

El esquema tecnológico de procesamiento de cada tipo de mena es similar y consiste en la lixiviación con cianuro en tanque agitado, seguido de la adsorción de oro con empleo de la tecnología de carbón en pulpa.

A continuación se presentan los esquemas de tratamiento propuestos para la destoxicación de cada residual.

Propuesta de esquema de tratamiento para la mitigación ambiental de la mena de Tipo I.

La pulpa residual agotada del último tanque de la sección de adsorción se alimenta a un tren

de reactores colocados en serie, provistos con agitación mecánica, para la remoción de impurezas durante 0,5 hora, donde se adiciona cal para mantener el pH por encima de 10,5 y sulfato ferroso heptahidratado a razón de 15 g sal/gCN.

Posteriormente se descarga la pulpa agotada tratada a un espesador donde alcanza una concentración hasta de un 50%. El licor tratado y clarificado se recircula hasta un 40% al proceso industrial, y la pulpa espesada tratada se descarga a la presa de cola para su disposición final, ver Anexo #1. Las concentraciones finales se muestran en la Tabla 2, reportándose concentraciones para el Cu=0,13ppm, Zn= 0,03ppm y CN<0,5ppm.

Con relación a la concentración de cianuro se encuentra por encima CMA, no obstante, teniendo en cuenta que la concepción inicial de la planta fue de una **operación de cero vertimiento**, entiéndase operar la instalación industrial con máxima recirculación de aguas al proceso (operar con balance de agua), considerado por diseño de hasta un 50%. Esta operación garantiza recuperar al máximo las aguas para su reuso en el proceso industrial, lo que repercute en una disminución del consumo de agua fresca, recuperación de parte del cianuro y la cal, minimizando los costos por concepto de adquisición y recuperar el oro presente en los licores.

Las pulpas agotadas, tratadas y espesadas, se pueden depositar en una presa de colas y en caso de vertimientos emergentes y controlado los licores a verter deberán ser previamente tratados empleando un sistema de tratamiento con peróxido de hidrógeno al 30% v/v a razón 14 g/g CN. Esto se realiza mediante lagunas de emergencias contiguas a la presa de colas; donde rebosan los licores, en caso de vertimientos controlados, y se le añaden las cantidades requeridas con vista a lograr un efluente (CN <0,5 mg/L), sin peligro para el medio ambiente.

Tabla 2. Comportamiento de los indicadores de la contaminación en los licores tratados provenientes de la mena de tipo I.

Licor tratado Mena tipo I	Concentración de metales (ppm)		
	CN	Zn	Cu
	1,0	0,03	0,13
Eficiencia de remoción de metales (%)			
	97,5	99,8	98,4

Propuesta de esquema de tratamiento para la mitigación ambiental de la mena de Tipo II.

Las pulpas agotadas residuales se envían a un tanque de tratamiento de residuales, previamente acondicionada con lechada de cal, donde se añade hipoclorito de sodio y la sal de hierro simultáneamente en dosis de 50 g

sal/g As y 12 g NaOCl/gCN respectivamente, durante un tiempo de reacción de 1 hora para la remoción de cianuros e impurezas metálicas. La pulpa agotada tratada se descarga a un sedimentador, donde se espesa hasta un 60 % de sólidos para su disposición final en la presa de colas. Los licores tratados que rebosan del sedimentador se recircula al proceso industrial (Anexo 2).

Tabla 3. Comportamiento de los indicadores de la contaminación en los licores tratados provenientes de la mena de tipo II.

	Concentración de metales (ppm)										
	CN _T	CN _L	Ni	Co	Zn	Cu	Fe	As	Cd	Sb	Cr
Licor tratado Mena tipo II	5,7	<1,0	0,5	1,71	0,2	0,5	0,5	0,044	0,001	0,017	0,003
Eficiencia de remoción de metales (%)											
	94,6	-	99,1	6,04	-	90,06	59,02	98,71	80	78,8	85

Como se observa el tratamiento aplicado removi6 eficientemente Cu y As reportándose concentraciones por debajo de las CMA exigidas por la NC 827/2012. En el caso del Ni y CN_T las concentraciones obtenidas aún no cumplen las exigencias de la normas pero teniendo en cuenta que estas aguas se reusan en el proceso industrial no representan una amenaza su vertimiento a la presa de colas.

En caso de vertimiento emergentes y controlados se debe añadir ácido sulfúrico hasta pH=2,0, y posteriormente la suspensión de cal al 20% para neutralizar los licores hasta

pH=7,5. Para su vertimiento final se debe calcular la dilución con agua fresca tal que se cumpla la norma de vertimiento en cuerpos receptores clase A (NC 827:2012). Durante la neutralización los cationes metálicos liberados son precipitados como hidróxidos.

Se proponen en ambos casos esquemas de tratamiento acorde con las características químicas del mineral procesado, teniendo en cuenta los sistemas de vertimientos emergentes controlados así como los límites de vertimiento para cada indicador de la contaminación del cuerpo receptor final.

CONCLUSIONES

1. Las técnicas de tratamiento y recuperación de cianuro aplicadas demostraron que es posible controlar el nivel de cianuro en los efluentes residuales estudiados.
2. Las condiciones encontradas para tratar eficazmente un efluente no son las mismas que se podrían aplicar en otro, esto depende de diversos factores como son: las características químicas de la misma y el cuerpo receptor al que va dirigido el vertimiento.
3. La adecuada selección del esquema determinará el manejo ambiental seguro de los efluentes residuales.

RECOMENDACIONES

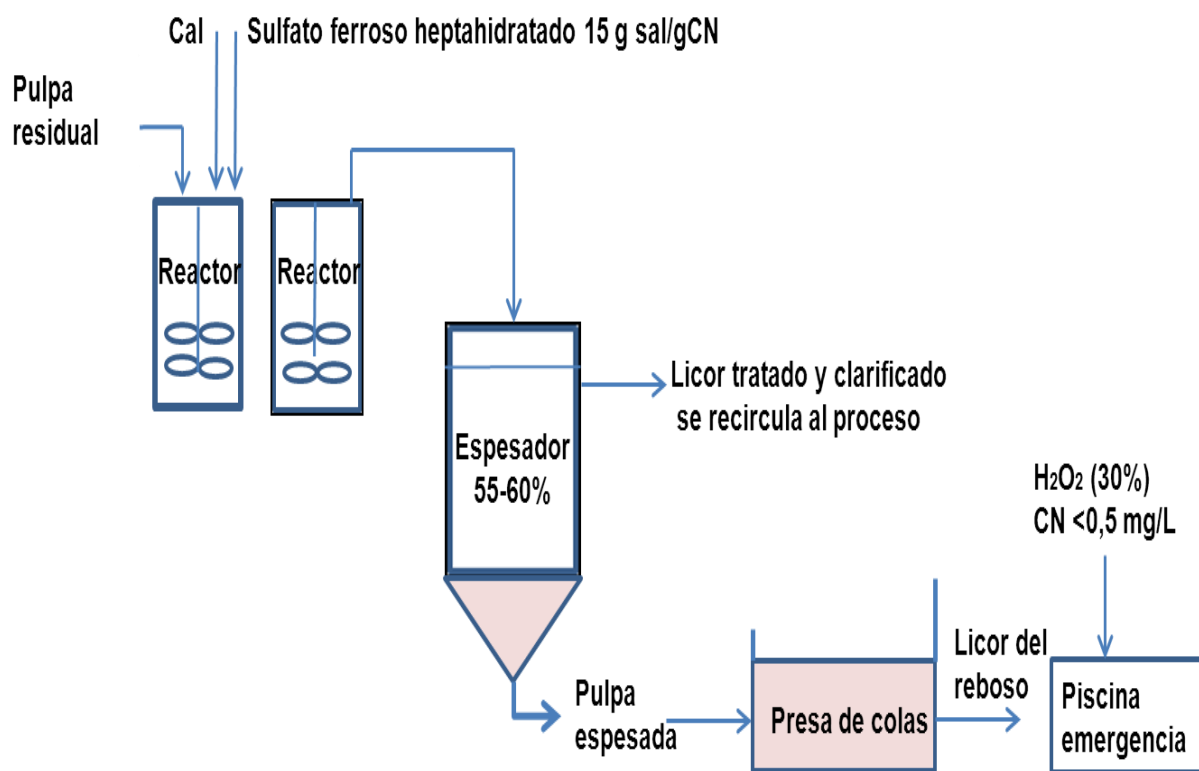
1. Mantener la capacitación ambiental como estrategia preventiva para garantizar la seguridad del hombre y el medio ambiente, antes, durante y al cierre de las operaciones industriales.
2. Implementar sistemas automatizados hasta la economía del proceso lo permita, para el control de la dosificación de cianuro en línea, minimizando el impacto de su vertimiento al medio.
3. Uso adecuado de las técnicas de tratamiento como vía para mantener la concentración de cianuro en las colas en un nivel que proteja la flora y la fauna, y que

reduzca la probabilidad de accidentes ambientales graves.

BIBLIOGRAFÍA

- Bachiller Blanco, D.; Rendueles de la Vega M., 2001. Reducción del impacto ambiental en el desarrollo de nuevos proyectos de minería de oro. Áreas Técnicas. Disponible en: <http://www.unizar.es/aeipro/finder/MEDIO%20AMBIENTEwww.ingenieriaguimica.org>
- Botz, M.M. 2001. Overview of cyanide treatment methods. Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK: 28-30p.
- CMA. 2012. Norma Cubana. Vertimiento de Aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado 27/2012.
- CMA.2012.Norma Cubana. Agua Potable: Requisitos sanitarios 827/2012.
- Fernández, B. 2007. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo.
- González, Silvia.2004. El Cianuro es Toxico y Letal. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. Disponible en: <http://argentina.indymedia.org/news/2004/07/212476.php>
- Hruschka, F. 1998.Manejo Ambiental en la Pequeña Minería. Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación, Bolivia.
- Nava Alonso, F.; Elorza Rodríguez, E.; Uribe Salas, A.; Pérez Garibay, R.2007. Revista de Metalurgia. Disponible en: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/48/48>
- Smith, A. y Mudder, T.I.1991. Chemistry and Treatment Cyanidation Wastes London Mining Journal Books.

Anexo 1. Propuesta de esquema de tratamiento para la mitigación ambiental de la mena de Tipo I.



Anexo 2. Propuesta de esquema de tratamiento para la mitigación ambiental de la mena de Tipo II.

