

## PROCESOS DE DESTRUCCION DE COMPLEJOS CIANURADOS

MAS, M.\*; AGUIRRE, F.\*\*; AMAYA, G.\*\*; TORRES, F.\*\*\*; MARCHEVSKY, N.\*\*

\*Profesor Titular de la UNCa y de la UNSL, [mamas@unsl.edu.ar](mailto:mamas@unsl.edu.ar)

\*\*Auxiliar de Investigación UNSL

\*\*\*Profesor Adjunto UNCa

### 1) RESUMEN

Las plantas de lixiviación de minerales de oro con soluciones cianuradas, generan volúmenes importantes de residuos normalmente con valores de pH elevados. Los efluentes líquidos de estos procesos, contienen elementos tales como cianuro de sodio, compuestos de cianuro de alta solubilidad, cianatos, tiocianatos y cianuro acomplejado con metales pesados, que son potencialmente tóxicos y presentan diversos grados de estabilidad y tratabilidad.

Antes de la deposición final hay que separar las colas sólidas de los efluentes líquidos, dándoles el tratamiento necesario a fin de eliminar los elementos tóxicos de acuerdo a las especificaciones de la ley ambiental en vigencia.

Las formas de cianuro que presentan una toxicidad significativa son (Marsden y House, 2006) :

- Cianuro libre ( $CN_F$ ), incluye  $CN^-$  y  $HCN$ .
- Cianuros fácilmente disociables ( $CN_{WAD}$ ), incluye a todos los complejos metálicos cianurados a excepción del de hierro.
- Complejos difíciles de disociar (hierro)
- Cianuro total ( $CN_T$ ), incluye al cianuro libre y a todos los complejos metálicos cianurados incluyendo el de hierro.

En general los complejos cianurados más comunes presentes en las colas de las plantas de lixiviación de oro son los de Fe, Ni, Cu, Zn, Co y Cd, mientras que el cianuro aparece en forma ionizada  $CN^-$  y  $HCN$  debido a su gran poder de hidrólisis.

En el presente trabajo se describen los diferentes procesos de destrucción del cianuro que se aplican en la actualidad, realizando un análisis de cada uno de ellos, clasificándolos en procesos químicos, físico-químicos y biológicos.

Finalmente se realiza un estudio comparativo enunciando las ventajas y desventajas de la aplicación de los mismos, en función del tipo de efluente.

### 2) INTRODUCCIÓN

Para los minerales cuyo oro es fácilmente liberado y la mena no contiene exceso de elementos perjudiciales (*Free Milling Ore*), el proceso de recuperación de oro más utilizado ha sido el de cianuración por agitación, combinado con el sistema de precipitación de oro, Merrill – Crowe. En 1971 fue desarrollado el proceso de carbón en pulpa (C.I.P.- carbon in pulp) que fue difundido rápidamente, apareciendo luego una modificación de este, el Carbon en la Lixiviación (CIL - carbon in leach).

Para los minerales refractarios (*Refractory Ore*), el método predominante consistía en la tostación como pre-tratamiento y la recuperación por el proceso de cianuración, pero a partir de 1985, la tostación comenzó a ser sustituida en muchas plantas nuevas por el proceso de oxidación a presión (Foo y Bath, 1989).

En la actualidad una gran cantidad de proyectos de investigación estudian la posibilidad de sustitución del cianuro como lixiviante del proceso, como es el caso de la tiourea y

del tiosulfato. Otros estudian el proceso de oxidación bacteriana para sustituir a la tostación o a la oxidación a presión. De cualquier manera la lixiviación de minerales de oro con cianuro de sodio, es muy eficiente y económico, no pudiendo los otros métodos competir técnica y económicamente con este; mientras tanto el tratamiento y control de los efluentes cianurados generados, es de fundamental importancia en su aplicación.

### **3) OBJETIVOS**

El objetivo del presente trabajo es el de hacer un análisis de los diferentes métodos de destrucción de cianuro aplicados en la actualidad en la industria minera del oro.

### **4) METODOLOGÍA**

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación “Tratamiento de Efluentes Generados en la Minería del Oro”, que se desarrolla en la Universidad Nacional de San Luis, con el financiamiento de la Secretaria de Ciencia y Técnica de la misma Universidad.

Para la elaboración del presente trabajo se han visitado todas las minas que lixivian oro con cianuro en Argentina, tales como Cerro Vanguardia en la Provincia de Santa Cruz, Veladero y Gualcamayo en la provincia de San Juan y Farallón Negro en Catamarca.

Se ha estudiado la legislación ambiental vigente en lo referido al vuelco de efluentes en los diques de colas y se ha analizado los controles que realizan las empresas a fin de evitar o prevenir cualquier alteración del medio a causa de estos residuos.

También se ha realizado un análisis de los tratamientos que se están utilizando en la destrucción y/o recuperación de los contenidos cianurados (Smith y Mudder, 1991; Shoemaker y DeVries, 1986; Mathre y DeVries, 1981).

En primer lugar se han caracterizado los efluentes en función del método de lixiviación utilizado y del tipo de descarga. Luego se ha realizado un estudio de los métodos que se están utilizando para destruir cianuro libre y los complejos generados a partir de la mineralogía del mineral, y finalmente se realiza un análisis de los procesos en donde además de eliminar el cianuro presente, se recupera para ser reutilizado en el proceso de lixiviación del oro.

### **3) RESULTADOS**

En la implementación de cualquier proceso de destrucción o eliminación del cianuro y sus compuestos hay que tener en cuenta los siguientes parámetros fundamentales:

- Concentración de cianuro y metales en solución
- PH
- Consumo de agentes oxidantes
- Cinética de la reacción

#### **3.1) CARACTERIZACION DE LOS EFLUENTES**

En los procesos de cianuración de oro se nos pueden presentar al menos tres casos a tener en cuenta para el tratamiento de destrucción del cianuro y sus complejos.

- 1- Efluentes líquidos. Es el caso del tratamiento aplicado a una parte de las soluciones en los sistemas cerrados de recirculación, como ocurre en los procesos CIP, CIL, y Lixiviación por Precolación.
- 2- Residuos sólidos húmedos. Es el caso del residuo en forma de torta obtenido en la sección de filtrado del proceso de lixiviación por agitación y CCD.
- 3- Residuos de las pilas de lixiviación. Al término de la vida útil de la mina, esta deberá ser lavada y desactivada de contaminantes.

### **3.2) TRATAMIENTOS DE EFLUENTES**

Los diferentes métodos de eliminación del cianuro los podemos agrupar en destructivos y los de recuperación de cianuro.

#### **3.2.1) METODOS DESTRUCTIVOS**

##### **Degradación Natural**

Este método utiliza la destrucción natural de cianuro por exposición de las colas a los elementos climáticos (Longe y DeVrides, 1988). El método se basa en la colocación de colas húmedas tal cual vienen del filtro, en capas delgadas permitiendo que las condiciones naturales participen en la destrucción del cianuro. El mecanismo principal involucrado es la volatilización del ácido cianhídrico. La exposición del material conteniendo cianuro en solución alcalina, absorbe anhídrido carbónico atmosférico. Como resultado de esto el pH baja a valores cercanos a 7. Este mecanismo aprovecha que la constante de disociación del cianuro se produce a pH 9,4 y a pH 9,3 el 50 % del cianuro esta disociado. A pH 7,5 este valor se incrementa al 95 %. El problema se presenta con los complejos metálicos cianurados, ya que el éxito de este tratamiento depende fundamentalmente de la disociación de estos complejos, lo que puede llevar meses.

Entre los factores que pueden promover la volatilización del cianuro se incluye el calor, esparcir el material en capas extensas y de baja profundidad, la aireación y el removido para mejorar la exposición, también ayudaran en este proceso la foto descomposición y la biodegradación.

Esta acción es ayudada mediante la incorporación de agua de pH neutro a los residuos, en forma de spray.

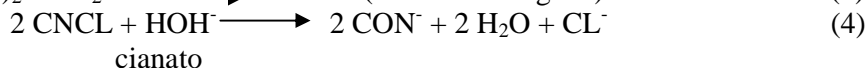
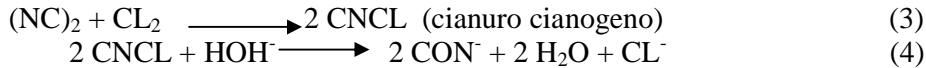
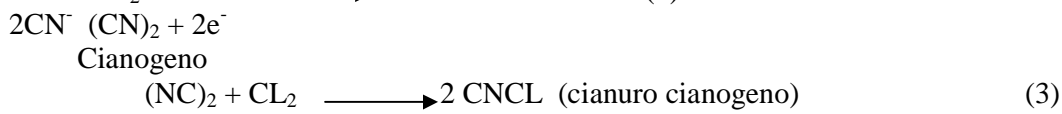
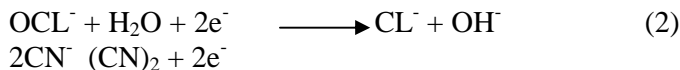
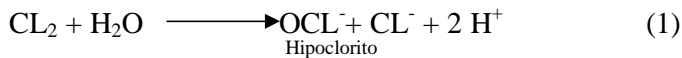
Los parámetros de diseño a tener en cuenta son:

- Los relaves deben ser expuestos durante 6 días aproximadamente antes que la siguiente capa se coloque encima.
- Las capas de las colas deberán tener 100 a 150 mm de espesor.
- La disposición debe funcionar en el verano y se debe prever acopio durante el invierno.
- La cantidad de cianuro deberá ser reducida a un valor por debajo de lo establecido en la normativa ambiental correspondiente a la región
- La solución que escurre y filtra de los relaves, se debe colectar en un dique, en el nivel de drenaje y recircularla a la planta.
- Se debe estudiar la colocación del material y las barreras para reducir los efectos de erosión y polvo causados por el viento y La inclinación lateral de los taludes hacia la cuneta de colección.
- Una tubería perforada se instalará a lo largo del pie del talud para facilitar el flujo de solución fuera de la pila.
- Las cunetas perimetrales se construirán donde sea necesario para prevenir el acceso de agua de lluvia a las colas.

##### **Cloruración Alcalina**

La cloruración alcalina es tal vez la práctica más común utilizada en la industria minera para la destrucción del cianuro (Zaidi y Whittle, 1987). No obstante esto, este método esta siendo reemplazado por otros más efectivos y económicos.

La destrucción del cianuro se basa en la oxidación del  $CN^-$  a  $CNO^-$  de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción global es:



La reacción para los complejos metálicos de cianuro ocurren por una secuencia de reacciones similares debido que el enlace es roto, el metal precipita como hidróxido del ferrocianuro que es oxidado a ferricianuro y permanece en la solución.

El tiocianato también es oxidado



El cianato es lentamente hidrolizado a amonio y bicarbonato. Con una oxidación adicional en condiciones de pH 8.5, convierte finalmente al  $\text{CON}^-$  en bicarbonato y nitrógeno



La presencia de  $\text{CON}^-$  implica un incremento en la demanda del reactivo oxidante.

La desventaja de este método es que no remueve al complejo cianurado de Fe.

Entonces los costos de este proceso dependen de la composición del efluente a tratar.

El reactivo a utilizar es el cloro en forma de gas o hipoclorito.

El proceso debe ser realizado en agitadores con control de pH y el tiempo de residencia normalmente es de 30 a 90 minutos manteniendo el  $\text{pH} > 10.5$

Los excesos de cloro deben ser removidos antes de la deposición final del efluente.

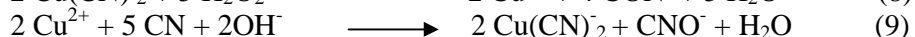
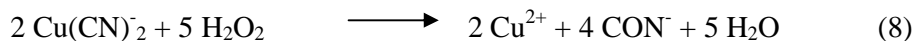
Dentro de este proceso de oxidación mediante la aplicación de cloro, hay que mencionar el método GSH (gas-Sparo-hydrocyclone) que ha sido probado, utilizando un hidrociclón como reactor y como oxidante el gas dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), alcanzando una diferencia muy elevada en la destrucción de cianuro (99%) en tiempos muy cortos (5 minutos).

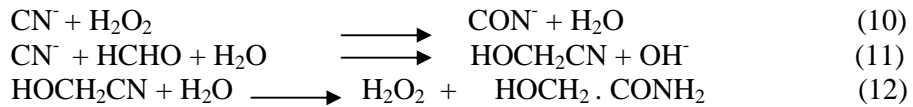
### Oxidación con peróxido de hidrógeno.

La oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno (Castranas et al, 1988) presenta una cinética muy lenta, necesitando para reducir 50 mgr./lt de cianuro a menos de 0.5 mgr/lt, más de 8 horas, utilizando una relación molar entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el  $\text{CN}^-$  igual a 5.

En 1971 la patente U.S. 3.617.582, reporta que reacciones entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el  $\text{CN}^-$  puede ser promovida mediante el agregado de un compuesto tal como el formaldehído y sales solubles de cobre.

Las reacciones son las siguientes:





Los metales son precipitados y separados por filtración.

### **Destrucción Biológica**

La degradación biológica de cianuro aprovecha la capacidad de ciertos grupo de microorganismos, en su mayoría bacterias, de utilizar cianuro como fuente de carbono y nitrógeno convirtiendo el compuesto toxico en sustancia inocua ( Salomons y Forstner, 1987).

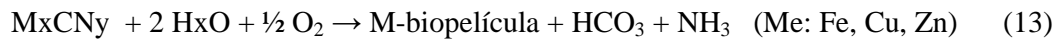
Entre los microorganismos con capacidad de degradar cianuros, se conocen los hongos (Fusarium, Hasemula) y bacterias (E.coli Pseudomonas fluorescens, Citrobacter, Bacillus subtilis y otros) quienes asimilan cianuro y lo usan como fuente de nitrógeno y/o carbono, tienen como intermediario el  $\text{NH}_3$ . Algunas cepas bacterianas transforman directamente cianuro en  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  por medio del cianuro dioxigenasa, sin la formación de cianato como intermediario.

Como un ejemplo de la utilización de tratamientos biológicos se puede citar la planta de Lead, South Dakota, Estados Unidos.

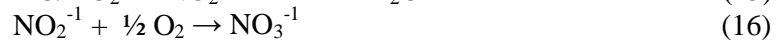
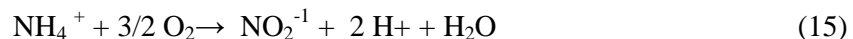
En esta planta, un proceso aeróbico es empleado para remover cianuro, tiocianato, cianato, amonio y metales provenientes soluciones cianuradas. En una segunda etapa el amonio, (altamente toxico para la vida acuática) es transformado en nitrato. El principal microorganismo involucrado en la aplicación de la tecnología es Pseudomonas sp.

El proceso se realiza empleando Reactores Biológicos Rotatorios donde películas de bacterias (biofilm) se encuentran adheridas a discos giratorios que rotan de manera lenta para permitir el adecuado contacto, y degradación de cianuro, entre el microorganismo y el efluente cianurado.

### **Primera Etapa:**



### **Segunda Etapa:**



Los microorganismos involucrados en el tratamiento biológico de cianuro y tiocianato incluyen una mezcla heterogénea de bacterias indígenas del suelo que se han adaptado a vivir en ambientes de cianuro luego de una constante y continúa exposición.

Aunque el cianuro es fácilmente degradado por las bacterias aeróbicas, lo mismo no ocurre con el tiocianato que no puede ser removido fácilmente mediante procesos anaeróbicos (en ausencia de oxígeno). En suma, el tratamiento biológico anaeróbico es un proceso más lento y más susceptible a la presencia de productos tóxicos resultantes de la exposición de otros constituyentes en el efluente.

Como en todo sistema biológico, los factores ambientales más críticos para una buena eficacia del tratamiento incluyen al pH, temperatura, niveles de oxígeno y la disponibilidad de nutrientes.

Los microorganismos responsables de la destrucción de cianuro pueden ser aislados a partir de ambientes de lixiviación en operaciones mineras auríferas. Su cultivo requiere

de medios de cultivos simples y/o específicos. En este último caso, los medios deberán contener exclusivamente cianuro (CN-) como única fuente de carbono y nitrógeno.

### Otros procesos

Otros procesos han sido investigados con éxito desde el punto de vista técnico, faltando estudios económicos más exhaustivos para determinar su aplicación industrial.

Podemos mencionar el proceso de oxidación avanzado para la destrucción del cianuro mediante la utilización de una estación de fuerza termoeléctrica en reactores involucrando ozonización en pH controlado Ozono /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozono / radiación ultravioleta, ozono / radiación ultravioleta / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En todas estas se puede lograr una total destrucción del CN<sup>-</sup> pero con velocidades de reacción diferentes. El pH debe ser ajustado convenientemente para cada combinación.

### 3.2.2) METODOS DE RECUPERACION DE CIANURO

#### Regeneración de cianuro por oxidación de tiocianato con ozono

En este proceso se pasa el tiocianato a cianuro para luego ser reutilizado en el proceso, quedando las colas o residuos desactivados.

El principio se basa en la oxidación en medios ácidos del tiocianato utilizando ozono.

#### Métodos de regeneración y recuperación de cianuro

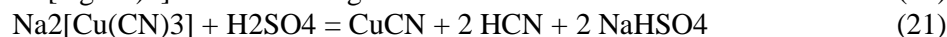
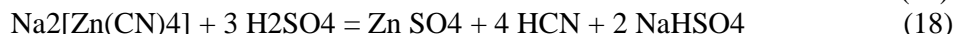
La solución alcalina de cianuro, después de la cianuración de oro y plata de las menas, da lugar a sales complejos de zinc y cianógeno o sales complejos de metales, tiocianógenos, o cianatos, a través de la reacción con minerales oxidados o sulfurados. Estos se acumulan en la solución o se precipitan desacelerando la lixiviación del oro y la plata. Por lo tanto, es deseable, desde el punto de vista del ahorro del costo de reactivos y del control del líquido residual, regenerar los compuestos de cianuro para recuperar y reutilizar el cianuro libre.

Tradicionalmente, este proceso había sido considerado útil para tratar grandes cantidades de solución en las minas cuyas menas presentan alta ley de plata o en las minas donde predominan los minerales sulfurados de cobre. Sin embargo, es un proceso que todavía debe ser analizado desde diversos puntos de vista.

Existen dos formas de regeneración y recuperación: Mills-Crowe y Geco.

#### Mills-Crowe

Al agregar ácido sulfúrico a la solución de cianuro para acidificarla, parte de los compuestos de cianuro se descomponen y liberan el ácido cianhídrico.



El coeficiente de recuperación del cianuro es de 93,6% y el consumo de ácido sulfúrico es de 4,55 lb/Tn.

#### Proceso Geco (Método de General Engineering Co.)

Este método consiste en agregar el sulfato de zinc a la solución de cianuro para hacer precipitar los compuestos de cianuro y luego hacer una separación sólido-líquido. Posteriormente, el líquido turbio es sometido al tratamiento con el ácido sulfúrico para

separar el cianuro de hidrógeno, que es recuperado mediante adsorción en solución alcalina. El líquido residual que contiene sulfato de zinc es reutilizado como precipitante.

Se ha reportado que un coeficiente de recuperación del 88% de cianuro.

### **Proceso AVR**

Este método está concebido no solo para eliminar el cianuro de los efluentes líquidos, sino también para realizar una recuperación y reciclado del cianuro. El objeto del tratamiento es remover los complejos metálicos cianurados de la pulpa y producir una solución que es tratada mediante el AVR (acidificación, volatilización, re-neutralización) recuperando el  $\text{CN}^-$  y aislando los metales disueltos para su posterior recuperación o deposición.

El AVR, se desarrolla en tres etapas, primero se acidifica la solución clarificada, transformando los  $\text{CN}^-$  en gas cianhídrico ( $\text{HCN}$ ) (volatilización) haciéndolo luego pasar por columnas con soluciones de  $\text{NaOH}$ , permitiendo así la regeneración del  $\text{NaCN}$  y retornando al circuito. La solución tratada es neutralizada a pH neutro y se puede volver al circuito para su reutilización.

En este proceso el tiocianato y el ferrocianuro son descompuestos debiendo bajar el pH a valores de 1,5 a 1,8.

Este método es muy interesante ya que permite la recuperación del cianuro y de los metales pesados de los efluentes.

El pH puede ser bajado en etapas, así entre los pH 4,5 y 8,5 podemos transformar en ácido cianhídrico el cianuro libre y los complejos cianurados de Zn; Con valores cercanos a 4, transformaremos los complejos WAD (Cobre Zinc y Niquel) y por debajo de 2 a los complejos más fuertes como es el caso del hierro.

Este método que fue usado exitosamente en las operaciones de Flin Flon en Canadá hasta el año 1975, es usado actualmente en las operaciones de C° Vanguardia en Santa Cruz.

### **Intercambio Iónico**

La aplicación de las resinas de intercambio iónico en la destrucción de complejos cianurados ha sido desarrollada en varias publicaciones. Estos métodos han sido patentado por diferentes empresas estando en uso alguna de ellas en la actualidad.

Si bien el procedimiento presenta algunas variantes, aquí presentamos la que resulta desde nuestro punto de vista, el más adecuado.

El proceso utiliza una resina de intercambio aniónico, la que es efectiva en la absorción de los complejos de cianuro metálicos (Fleming, 1998).

Los iones de cianuro no acomplejados son débilmente retenidos. Para solucionar este problema se debe agregar un acomplejante (por ejemplo  $\text{Cu}^{++}$ ) en cantidades suficientes, de forma que nos asegure que todo el cianuro presente esté acomplejado con algún metal. La solución conteniendo estos complejos metálicos cianurados es colocada en contacto con las resinas por medio de columnas de intercambio iónico (aniónico).

Posteriormente la resina cargada es desabsorbida mediante la aplicación de una solución ácida, la que produce un quiebre del complejo generando  $\text{CNH}$  (gas).

Para ayudar a la extracción del gas cianhídrico se trabaja inyectando una corriente de aire, quedando en la elusión ácida los metales contenidos.

El gas cianhídrico es conducido a otra columna en donde entra en contacto con una solución de  $\text{OHNa}$  (pH = 12). De esta forma podemos recuperar el cianuro en forma de sal ( $\text{NaCN}$ ) para ser reutilizado en el proceso de lixiviación.

La elusión ácida es neutralizada y precipitados los metales en forma de hidróxidos, luego por una separación sólido líquido los metales son extraídos o recuperados.

#### **4) Conclusiones**

Como se puede observar podemos utilizar diferentes métodos para eliminar el cianuro de sodio y los complejos cianurados generados en la minería del oro.

El que se ajusta mejor a las normas vigentes, que restringen el vuelco sobre los diques de colas de cianuro (con valores por debajo de 50 ppm), es el método AVR. En la implantación de este método se debe observar que todo el cianuro libre deberá ser acomplejado y recordar que la destrucción de cada complejo metálico presente, presenta un pH óptimo para su destrucción. Esto implica que se deberá trabajar escalonadamente con el pH, pudiendo dejar en forma opcional el ferricianuro de sodio (para eliminar este el pH debería ser más bajo que 2) en solución y tratar de separarlo como un subproducto de este proceso.

En nuestro proyecto se está estudiando una alternativa del AVR, utilizando resinas de intercambio iónico (aniónicas), las que si resultaran rentables de utilizar (para lo cual deben presentar buena capacidad de carga, resistencia a la degradación y larga vida útil), se puede ahorrar cantidades importantes tanto de ácido como de cal. También el manejo resultaría más económico y simple, debido a las reducidas cantidades de solución a utilizar.

#### **5) REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Castranas, H.M.; Cachc, V.; Mackenzie, C., (1988). Cyanide detoxification of a gold mine mailing pond with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. pag. 81-88 in proceedings randol gold conference. CO, Randol International Ltd.
- Fleming, C.A., (1998). The potencial role of anion Exchange resins in the gold industry. Pag. 95-117 in proceeding EPD Congres. Edited by B. Mishra, PA
- Foo, K.A. and Bath, M.D. (1989) New Gold processing techniques. Pag. 233-250 in Gold Fórum technology and practices-World Gold 89 Edited by Bhappu and Harden. SME-AIME.
- Longe, G.K. and DeVrides, F.W. (1988). Some recent considerations on the natural disappearance of cyanide. Pag. 67-70 in Proceedings Economics and practice of heap leaching in gold mining symposium. Australasian Institute of Mining and Metallurgy.
- Marsden, J.O. y House, C.L.(2006) The Chemistry of Gold Extraction. Pag 472. segunda edición, SME.
- Mathre, O.B. and DeVries, F.W. (1981) . Destruction cyanide in gold and silver mine process water. AIME.
- Smith, A. and Mudder, T.I. (1991). Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes. London, Mining Journal Books.
- Shoemaker, R.S. and DeVries, F.W. (1986). Cyanide, Precious metal leaching and the environment. American Mining Congres.
- Salomons, W and Forstner, U. (1987). Chemistry and Biology of solid wastes. Berlin: Springer-Verlag.
- Zaidi, A. and Whittle, L. (1987). Evaluation on the full scale alkaline chlorination treatment plant at Giant Yellowknife Mines Ltd. Report of wastewater technology center. Canada.