

Remoción de cianuro WAD en un proceso de oxidación de fuentes mineros usando ozono y control de pH

Wad cyanide removal in a mining effluent oxidation process using ozone and pH control

¹Ricardo Díaz Ruiz y ²Jimy Oblitas Cruz

¹ Universidad Privada del Norte, Perú. julian.diaz@upn.pe

² Docente de la EAP de Ingeniería en Industrias Alimentarias de Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional de Cajamarca. Av. Atahualpa 1050, Cajamarca - Perú. jimyoblitas@unc.edu.pe

Recibido: 26-02-20

Aceptado: 30-03-20

Resumen

El tratamiento de los efluentes de cianuración es uno de los principales problemas que enfrenta la industria minera del oro. Existen diferentes métodos para la eliminación del cianuro, pero en la mayoría de los casos el consumo de reactivos eleva el costo a niveles inaccesibles, o existe la formación de subproductos residuales que también son tóxicos. El gas ozono se utiliza en un nuevo enfoque alternativo que presenta varias ventajas para la oxidación de compuestos de cianuro. En la presente investigación a través de la oxidación en un reactor se midió el cianuro WAD (weak acid dissociable) como indicador para evaluar el efecto del pH y tiempo de ozonificación en un proceso de oxidación de efluentes mineros cianurados. Se observó que el tiempo y pH lograron efectos significativos en la reducción de cianuro WAD, el cual se logró reducir en más de 70%.

Palabras clave: Cianuro WAD, ozonificación, efluentes, minería, contaminación.

Abstract

The treatment of cyanidation effluents is one of the main problems facing the gold mining industry. There are different methods for cyanide removal, but in most cases the consumption of reagents raises the cost to inaccessible levels, or there is the formation of waste by-products that are also toxic. Ozone gas is used in a new alternative approach that has several advantages for the oxidation of cyanide compounds. In the present investigation, through oxidation in a reactor, cyanide WAD (weak acid dissociable) was measured as an indicator to evaluate the effect of pH and ozonation time in an oxidation process of cyanide mining effluents. It was observed that time and pH achieved significant effects in the reduction of cyanide WAD, which was reduced by more than 70%.

Keywords: Cyanide WAD, ozonation, effluents, mining, pollution.

Introducción

En el mundo se producen alrededor de 1,4 millones de toneladas de cianuro de hidrógeno, de las cuales el 10% se convierte en cianuro de sodio y se utiliza en la extracción de oro y plata. Aunque la reducción y el reciclaje de los desechos son preferibles al tratamiento y la eliminación de los desechos, esto no siempre es factible y, por lo tanto, los efluentes de cianuración crudos típicos pueden contener hasta 2000 mg / L de cianuro total (Barriga-Ordóñez et al., 2006a).

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. Desde la perspectiva ambiental, las formas más toxicológicamente significativas y, por lo tanto, ecológicamente importantes no son solo los iones de cianuro libres y el HCN soluble, sino también complejos de metal-cianuro débiles y lábiles como: $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, generalmente etiquetados con el acrónimo complejos de ácido disociable débil (WAD) (Surleva & Neshkova, 2008).

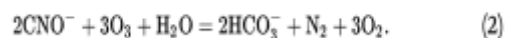
El cianuro presente en el medio ambiente se clasifica principalmente en tres grupos: cianuro libre, cianuro de ácido débil disociable (WAD) y cianuro total. El término "cianuro libre" se considera la suma de aniones de cianuro (CN^-) y cianuro de hidrógeno (HCN), el cianuro WAD incluye cianuro libre y cianuros metálicos de complejo moderado y débil, como $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ y $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, mientras que el cianuro total incluye cianuro libre, WAD cianuro más los complejos de cianuro de hierro relativamente no tóxicos. Desde un punto de vista ambiental, la forma de cianuro "toxicológicamente importante" o "ecológicamente importante" es el cianuro WAD (Jermak et al., 2007).

El cianuro débilmente disociable en ácido (WAD) se considera un indicador importante del nivel de toxicidad por cianuro, ya que representa la fracción de cianuro total que está disponible en condiciones ligeramente ácidas. El cianuro WAD incluye cianuro en forma de cianuro libre (ion cianuro y cianuro de hidrógeno) y cianuro presente en sus complejos lábiles y moderadamente estables con algunos metales de transición (por ejemplo, cadmio, zinc, cobre, níquel y plata) (Sulistiyarti & Kolev, 2013).

La cianuración de minerales de cobre y oro es un problema difícil debido a la fácil formación de complejos de cianuro de cobre durante la lixiviación de oro. Además, la especiación de otros cianuros metálicos en lodos de lixiviación y la interacción entre ellos no se han investigado exhaustivamente y son de importancia fundamental para las fábricas de oro (Rees & Van Deventer, 1999).

Basándonos en la efectividad que tiene el ozono para oxidar el cianuro y debido a que el ozono es conocido como el agente químico más poderoso con un potencial redox de 1,24 V en solución alcalina, La oxidación de cianuro con ozono es rápida, y se puede obtener la descomposición completa del cianuro sin residuos nocivos (Barriga-Ordóñez et al., 2006b).

La oxidación del ozono es una alternativa prometedora para el control del cianuro que ofrece varias ventajas. Se sabe que la oxidación de cianuro con ozono es una reacción de dos pasos (Carrillo-Pedroza et al., 2000).



Diversos estudios han mostrado la efectividad del ozono en la oxidación de sustancias cianuradas como el desarrollado para transformar tiocianato residual en cianuro para reciclarlo en la planta de cianuración (Soto et al., 1995) o otra investigación donde los niveles de tratamiento alcanzados para el cianuro y el tiocianato junto con una evaluación económica mostraron la factibilidad para una instalación de ozono (Rowley & Otto, 1980).

El objetivo de este trabajo es establecer las condiciones óptimas de operación para realizar la reacción del ozono en un reactor de columna de burbujas de flujo en estado estacionario a diferentes valores de pH y buscando comprobar

que puede tratar eficazmente el cianuro WAD presente en efluentes mineros.

Materiales y método

Generador de ozono

El ozono se generó usando un equipo diseñado en Laboratorio usando el efecto corona ((6) (PDF) Generador de Ozono Por Efecto Corona Para Fines Germicidas Basado En Un Micro Controlador Con PWM, s.f.) el equipo consta de tres partes fundamentales, una compresora de aire de 55 litros por minuto, un filtro secador de aire con silica gel y finalmente el tubo de efecto corona que genera el ozono (Figura 1).

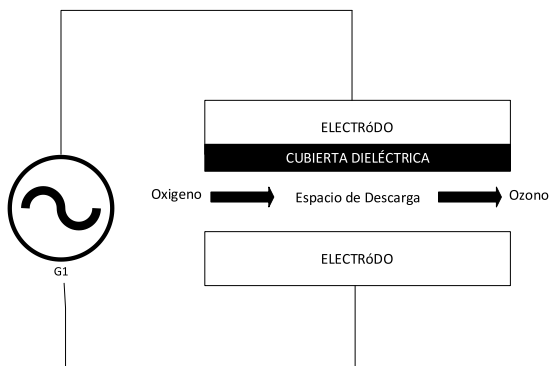


Figura 1. Esquema de Tubo de efecto Corona.

Este equipo produjo en promedio 2 g/l de ozono, valores similares de producción en equipos con la misma configuración fueron anteriormente reportados (Suarasan et al., 2002), estos valores son en promedio de 9 g de ozono absorbido en 1000 l de agua por cada 1 kWh de energía proporcionada por la fuente de alimentación de alto voltaje.

Para el proceso de ozonificación se utilizó un reactor de vidrio de 10 centímetros de diámetro y 21 centímetros de alto, al cual se le inserto en el centro un generador de burbujas conectado al generador de ozono.

Pruebas con agua cianurada

Se realizó una prueba factorial del tipo 3x5 con 3 pH diferentes (10, 11 y 12) y 5 tiempos diferentes de proceso (5, 10, 15, 20 y 25 minutos). El volumen empleado de muestra fue de un litro y la concentración de ozono correspondió a 12 gramos por hora a un flujo de 55 litros por minuto.

Se midió cianuro WAD (mg/L) por el método OIA-1677-09:2010 (Straka, 1998) el cual es un método de tipo potenciométrico, este método se basa en la aplicación de ácido Clorhídrico 0.1M a la muestra cianurada convirtiendo todo el cianuro presente en HCN, este gas pasa al detector potenciométrico el cual detecta la diferencia de potencial que genera la muestra y luego lo

transforma en concentración de cianuro WAD, este método es adecuado para determinar concentraciones bajas de cianuro WAD.

Resultados y discusión

A) Efecto del Tiempo y pH en el cianuro WAD

Para comenzar con la experimentación se observó las tendencias del cianuro WAD a diferentes pH, este comportamiento se observa en la figura 2. Luego de ello se realizó el arreglo factorial para la evaluación posterior.

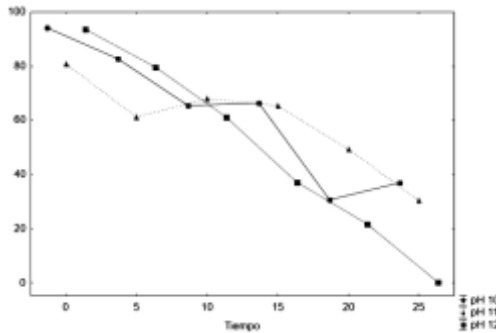


Figura 2. Tendencia de cianuro WAD a distintos pH.

En la figura 3 se muestra el diagrama de Pareto para los efectos del pH y del tiempo en la prueba factorial multinivel realizada, observando que en

ambos casos el efecto de estas variables fue significativo siendo del pH (p-valor=0.0389) y del tiempo (p-valor=0).

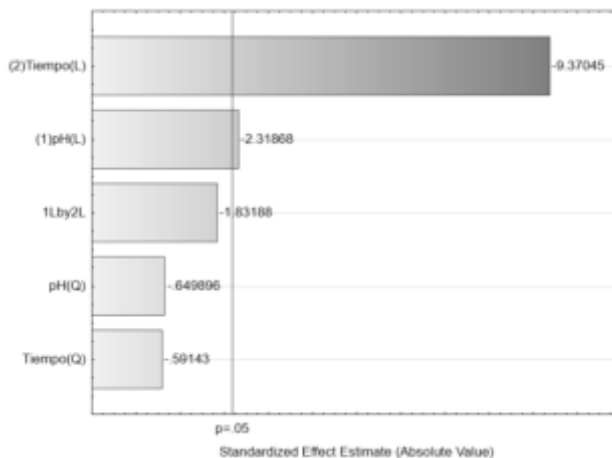


Figura 3. Efectos estimados estandarizados para cianuro WAD.

Con el objetivo de observar cada efecto por separado se muestra en la Figura 4 los efectos principales generados en la ozonificación. Donde se ve que conforme el pH aumenta se disminuye el cianuro WAD, esto puede deberse a efectos de disociación con los compuestos de cianuro (van Grieken et al., 2005), además si observamos un diagrama de pourbaix de Eh vs pH para el

sistema agua cianuro el potencial oxido reducción (ORP) que en el diagrama de pourbaix se representa en el eje de las Y como (Eh) a mayor pH(12) se hace más positivo lo cual facilita que el cianuro de tipo WAD se convierta en cianato (CON⁻). Así se convierte de vital importancia mantener el pH en valores no menores de 12, para obtener una remoción de

cianuro WAD que satisfagan los estándares de calidad del agua en Perú (Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias-DECRETO SUPREMO-N° 004-2017-MINAM, s.f.). De acuerdo a la bibliografía podemos ver que valores altos de pH implican una alta concentración de iones hidroxilo, por lo que se espera que a pH 11 no quede ozono disuelto en la

parte superior de la columna de burbujas (Carrillo-Pedroza et al., 2000). Esto es básicamente debido a la mayor cantidad de iones oxidrilo (OH-) los cuales permiten que todo el ozono reaccione y no quede disuelto en la solución, lo cual sugiere que estos iones catalizan la reacción para la oxidación del cianuro.

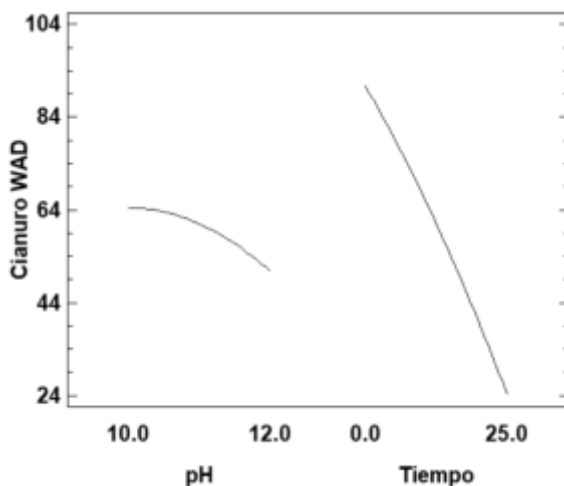


Figura 4. Efectos principales para cianuro WAD.

También el tiempo es un factor clave en este proceso, observamos en la figura 4 que el tiempo fue muy significativo en la reducción de cianuro WAD, logrando pasar de valores superiores a 80 mg/l a valores hasta 0.42 mg/l, estos valores observados en los resultados de los análisis de las muestras confirman la teoría en un análisis de la oxidación de cianuro WAD a cianato (CON⁻) – (Kepa et al., 2008).

Con el objetivo de observar el efecto combinado tiempo y pH se generó una superficie de respuesta que busque optimizar la región donde se puede reducir el cianuro WAD, en la figura 5 y figura 6 se muestra estas representaciones, el área verde muestra los menores valores y para

obtenerlos se ve la tendencia que a más tiempo y valores mayores de pH se logra este menor valor de cianuro WAD. Estudios muestran que este tipo de comportamiento de la tasa de oxidación del cianuro puede describirse mediante una ecuación de primer orden con respecto a la concentración de ozono, y de orden cero con respecto a la concentración de cianuro. (Carrillo-Pedroza et al., 2000; Somboonchai et al., 2008).

El modelo ajustado obtenido del análisis factorial logro un R² de 89.02% lo cual muestra un adecuado ajuste de los datos experimentales, la ecuación generada es:

$$\text{Cianuro WAD} = -325.629 + 74.594 \cdot \text{pH} + 4.92026 \cdot \text{Tiempo} - 3.34167 \cdot \text{pH}^2 - 0.636857 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tiempo} - 0.0229881 \cdot \text{Tiempo}^2$$

De acuerdo a este modelo al optimizar minimizando la cantidad de cianuro WAD podemos llegar a un valor óptimo de 5.88194 mg/l

lo cual muestra una adecuada performance teórica del proceso de oxidación.

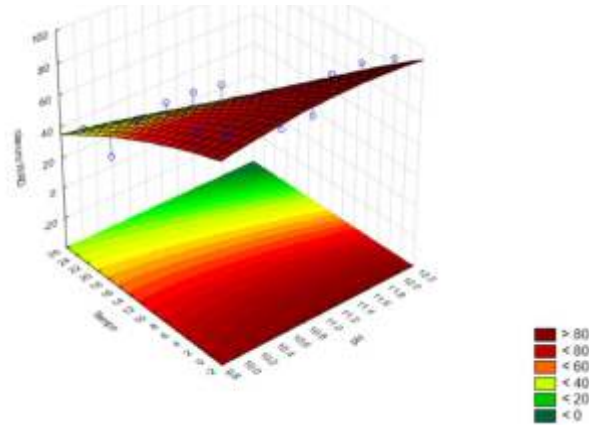


Figura 5. Superficie de respuesta estimada para cianuro WAD.

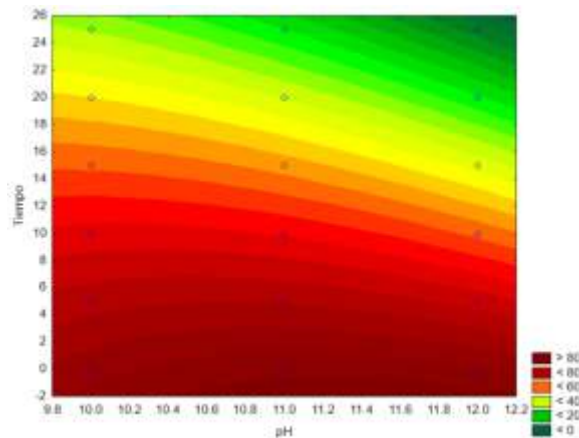


Figura 6. Contorno estimado para cianuro WAD.

Este tipo de proceso de oxidación, usando compuestos como el ozono están surgiendo como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales con compuestos que no pueden oxidarse fácilmente por los métodos tradicionales, basadas en la generación in situ de radicales hidroxilo (OH^-) los cuales son oxidantes fuertes ya que aumentan la viabilidad termodinámica y la cinética de las reacciones de oxidación (Pera-Titus et al., 2004).

Conclusiones

Se pudo concluir que el ozono generado para la oxidación de cianuro en el tratamiento de efluentes mineros de cianuración en medios alcalinos fuertes y a través de burbujeo es estable en el proceso, siendo tanto el tiempo como pH significativos en la reducción de cianuro WAD, esto nos muestra que la eficiencia de oxidación del cianuro depende principalmente de la dosis específica de ozono (moles de ozono alimentado

por mol de cianuro). Cuanto mayor es la dosis específica de ozono, mayor es la eficiencia de oxidación y que se ve influenciada por pH alcalinos. Finalmente podemos decir que este proceso de oxidación con ozono puede tratar eficientemente efluentes de procesos mineros que contienen cianuro y llevarlos a valores adecuados de acuerdo a la normativa ambiental.

Referencias bibliográficas

- Generador de ozono por efecto corona para fines germicidas basado en un micro controlador con PWM. (s.f.). ResearchGate. Recuperado 13 de marzo de 2020, de https://www.researchgate.net/publication/302976649_Generador_de_ozono_por_efecto_corona_para_fines_germicidas_basado_en_un_micro_controlador_con_PWM prueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias-DECRETO SUPREMO-N° 004-2017-MINAM. (s.f.). Recuperado 14 de marzo de 2020, de [http://busquedas.elperuano.pe/normaslegales/a-prueban-estandares-de-calidad-ambiental-eca-para-agua-y-e-decreto-supremo-n-004-2017-minam-1529835-2\(6\)\(PDF\)](http://busquedas.elperuano.pe/normaslegales/a-prueban-estandares-de-calidad-ambiental-eca-para-agua-y-e-decreto-supremo-n-004-2017-minam-1529835-2(6)(PDF))
- Barriga-Ordonez, F., Nava-Alonso, F., & Uribe-Salas, A. (2006a). Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column. *Minerals Engineering*, 19(2), 117-122. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.001>
- Barriga-Ordonez, F., Nava-Alonso, F., & Uribe-Salas, A. (2006b). Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column. *Minerals Engineering*, 19(2), 117-122. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.001>
- Carriño-Pedroza, F. R., Nava-Alonso, F., & Uribe-Salas, A. (2000). Cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings: Reaction kinetics. *Minerals Engineering*, 13(5), 541-548. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00034-0)
- Jermak, S., Pranaitytė, B., & Padarauskas, A. (2007). Ligand displacement, headspace single-drop microextraction, and capillary electrophoresis for the determination of weak acid dissociable cyanide. *Journal of Chromatography A*, 1148(1), 123-127. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.022>
- Keppa, U., Stanczyk-Mazanek, E., & Stepniak, L. (2008). The use of the advanced oxidation process in the ozone + hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. *Desalination*, 223(1), 187-193. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.215>
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., & Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(4), 219-256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>
- Rees, K. L., & Van Deventer, J. S. J. (1999). The role of metal-cyanide species in leaching gold from a copper concentrate. *Minerals Engineering*, 12(8), 877-892. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(99\)00075-8](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(99)00075-8)
- Rowley, W. J., & Otto, F. D. (1980). Ozonation of cyanide with emphasis on gold mill wastewaters. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58(5), 646-653. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450580516>
- Somboonchai, W., Nopharatana, M., & Songkasiri, W. (2008). Kinetics of cyanide oxidation by ozone in cassava starch production process. *Journal of Food Engineering*, 84(4), 563-568. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.06.015>
- Soito, H., Nava, F., Leal, J., & Jara, J. (1995). Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings. *Minerals Engineering*, 8(3), 273-281. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)00123-T](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)00123-T)
- Straka, M. (1998). A new approach to cyanide analysis. *Metal Finishing*, 96(11), 34-36.

[https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(98\)80856-8](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(98)80856-8) Suarasan, I., Ghizdavu, L., Ghizdavu, I., Budu, S., & Dascalescu, L. (2002). Experimental characterization of multi-point corona discharge devices for direct ozonization of liquids. *Journal of Electrostatics*, 54(2), 207-214.

[https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(01\)00178-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(01)00178-4) Sulistyarti, H., & Kolev, S. D. (2013). Online ligand exchange in the determination of weak acid dissociable cyanide by gas diffusion-flow injection analysis. *Microchemical Journal*, 111, 103-107.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.01.008> Surleva, A. R., & Neshkova, M. T. (2008). A new generation of cyanide ion-selective membranes for flow injection application: Part III. A simple approach to the determination of toxic metalcyanide complexes without preliminary separation. *Talanta*, 76(4), 914-921.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.047> van Grieken, R., Aguado, J., López-Muñoz, M.-J., & Marugán, J. (2005). Photocatalytic degradation of ironcyanocomplexes by TiO₂ based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55(3), 201-211.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.08.008>