

ELECTRODIÁLISIS DE SOLUCIONES CIANURADAS

A. Lillo ⁽¹⁾, H. Aros ⁽²⁾ y C. Carlesi ⁽³⁾

(1) Escuela de Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, CHILE.

(2) Escuela de Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, CHILE.

(3) Escuela de Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, CHILE.

E-mail: alillos_@hotmail.cl

RESUMEN

Una de las técnicas más usadas a nivel industrial para el proceso del oro es la cianuración, esta técnica se basa en la disolución y posterior acomplejamiento del oro y la plata en soluciones cianuradas alcalinas, usando como principal fuente de cianuro el reactivo cianuro de sodio (NaCN). Luego de una etapa de purificación de las soluciones de oro y plata, las soluciones cianuradas son sometidas a electrólisis, donde el oro y la plata precipitan como metales y en la reacción anódica se destruye el ión cianuro, produciendo cianato, el cual no disuelve ni oro ni plata.

Como una manera de recuperar el cianuro utilizado en el proceso y evitar la oxidación de éste, se propuso reemplazar el proceso de electrólisis por un proceso de electrodiálisis para depositar el oro y la plata en el cátodo desde las soluciones cianuradas, utilizando una membrana catiónica con el fin de lograr la recuperación de cianuro y además su reutilización en el mismo proceso.

Este proceso resulta similar para el caso del oro, plata o cobre, es por eso que se realizaron pruebas preliminares de electrólisis y electrodiálisis de cobre en una celda hecha a escala de laboratorio, con el fin de comparar y analizar el comportamiento del cianuro en el tiempo, ya sea en electrólisis tradicional, como en electrólisis utilizando membrana.

El resultado del análisis de cianuro en el tiempo demostró que el comportamiento de éste con membrana efectivamente tiende a incrementarse en el tiempo, mientras que utilizando electrólisis el cianuro se destruye oxidándose a cianato. Además, fue posible determinar las condiciones óptimas de operación de electrodiálisis realizando las mismas pruebas en la celda piloto pero variando los parámetros de operación. Las pruebas se realizaron nuevamente a partir de una solución cianurada de cobre a pH básico y con adición constante de NaOH con el fin de mantener la resistencia en el sitio anódico. Se varió la densidad de corriente entre 50-200 A/m² y la Temperatura entre 25-45° C, determinando así que a 100 A/m² y a 45° C se obtiene una mayor eficiencia catódica y además una mejor recuperación de cianuro de sodio expresado finalmente en [g NaCN recuperado/ kWh].

En conclusión, a través de esta investigación, fue posible comprobar la efectividad de la electrodiálisis y lograr la recuperación de NaCN en el proceso a condiciones óptimas que permitieron obtener las mejores eficiencias para finalmente reutilizar el reactivo en lixiviación de metales.

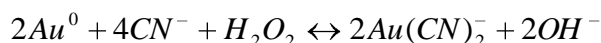
Tópico 1: Metalurgia Extractiva

Palabras clave: electrodiálisis, cianuro, recuperación.

1. INTRODUCCIÓN

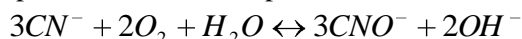
El oro y la plata presentan mecanismos de disolución por cianuración que son muy parecidos entre sí. Dado que ambos suelen presentarse acompañados entre sí en la naturaleza, no resulta extraño que la química de su recuperación sea muy semejante.

Todo proceso de cianuración se realiza entre pH 10 y 11,5 y además se requieren condiciones de operación más bien oxidantes. Para la lixiviación, el cianuro se utiliza en alguna de sus formas más solubles, sin embargo se prefiere usar el NaCN por su mayor contenido de CN^- activo por unidad de peso. A su vez el aurocianato $Au(CN)_2^-$, es extremadamente estable, mostrando así la fuerte afinidad de acomplejamiento del oro por el ión cianuro. Entonces las reacciones que describen el proceso para la disolución de oro en una solución cianurada son:



Ambas reacciones proceden en forma paralela, y se puede decir que el mecanismo de reacción es puramente electroquímico.

Al electrolizar la solución de oro o plata el cianuro libre puede ser oxidado a cianato (CNO^-) según la reacción:



Esta reacción ocurre en presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes, sin embargo, ésta es indeseada durante la electrólisis ya que reduce la concentración libre de cianuro y el cianato formado no disuelve ni oro ni plata.

Otro proceso de disolución es la electrodiálisis, un proceso de difusión selectiva a través de una membrana (diálisis), que se logra estableciendo una diferencia de potencial eléctrico entre electrodos situados a ambos lados de la membrana. La solución alimentada contiene iones positivos y negativos que entran y se concentran en la membrana a la cual se le aplica un voltaje, esto causa la migración de los iones a sus respectivos electrodos. La membrana de intercambio de catión permite la transferencia de cationes e inhibe la transferencia de aniones. En cambio la membrana de intercambio de anión permite la transferencia de aniones e inhibe la transferencia de cationes. El diseño y la prevención de filtraciones en la celda de electrodiálisis son fundamentales para el buen comportamiento del sistema. También es muy importante controlar permanentemente los parámetros que influyen directamente sobre el sistema, como son: caudal de anolito y catolito, densidad de corriente, conductividad, pH, área catódica, temperatura, etc.

La electrodiálisis surge como una alternativa de mejora al proceso convencional de electrólisis de oro y plata mediante cianuración, ya que permite impedir la oxidación de cianuro en una celda electrolítica, recuperando gran parte de este reactivo.

En la presente investigación se pretende demostrar la efectividad del proceso de electrodiálisis en la recuperación de Cianuro aplicado a lixiviación de metales, y además encontrar las condiciones óptimas de operación del proceso para obtener altas eficiencias de corriente y mejores recuperaciones de NaCN.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

a) Primera Etapa

- Se armó una celda piloto de electrodiálisis, la cual fue pulida y sellada para evitar posibles filtraciones.
- Se llenó la celda con agua para comprobar la ausencia de filtraciones en ella.
- Se preparó una solución cianurada de 2 litros con las concentraciones que se muestran en la Tabla 1.
- Luego se instaló la celda perfectamente con las bombas a utilizar y con mangueras hacia y desde los bidones que contienen las soluciones.
- Se calculó el área catódica de los electrodos de acero inoxidable utilizados, ésta área corresponde a $0,022 \text{ m}^2$.
- Se pesaron los electrodos limpios antes de realizar las pruebas, por lo que los pesos iniciales fueron: Ánodo = 125 g. y Cátodo = 239,5 g.
- Se realizaron pruebas de electrólisis (sin membrana) con la solución cianurada durante 120 minutos, a una densidad de corriente de 100 A/m^2 y Temperatura Ambiente.

- Se tomaron muestras de 5 ml de electrolito cada 15 minutos.
- Se midió al inicio y al final el pH de la solución.
- Las muestras de electrolito fueron valoradas con AgNO_3 usando KI como indicador para determinar la concentración en g/l de Cianuro libre contenida en cada muestra.
- Finalizada la experiencia, se pesaron nuevamente los electrodos para determinar la masa de metal depositada.
- Se realizó el mismo procedimiento anterior para electrodiálisis pero incorporando una membrana catiónica en el centro de la celda, separando los sitios anódicos y catódicos.
- La solución mostrada en la Tabla 1 fue incorporada en el sitio catódico, mientras que en el sitio anódico se preparó una solución como se indica en la Tabla 2.
- Luego de analizar las muestras de ambos procesos se pudo comparar la oxidación o recuperación del NaCN en el tiempo.

Tabla 1. Solución Electrólisis/Electrodiálisis

CuCN	30 g/l
NaCN	48 g/l
NaOH	5 g/l

Tabla 2. Solución Anolito Electrodiálisis

NaOH	10 g/l
------	--------

b) Segunda Etapa

- Se montó la misma celda utilizada anteriormente con la membrana catiónica y se realizaron pruebas de electrodiálisis.
- Las soluciones utilizadas en los sitios catódicos y anódicos fueron las mismas expresadas en la Tabla 1 y Tabla 2 respectivamente.
- Se decidió mantener una temperatura ambiente constante y realizar 4 pruebas de electrodiálisis variando la densidad de corriente entre 50-200 A/m^2 tal como se muestra en la Tabla 3.
- Se registró periódicamente el voltaje, pH y conductividad de las soluciones.
- A medida que la conductividad bajaba, se le adicionó al catolito cantidades de NaOH, registrando el gasto en gramos del reactivo.
- Se analizaron muestras de catolito (5 ml) con contenido de cianuro libre cada 20 minutos.
- Luego se eligió la prueba cuya densidad de corriente presenta mejores eficiencias catódicas (%) y recuperaciones de cianuro de sodio ($[\text{g NaCN recuperado/ kWh}]$).
- Con la densidad de corriente elegida se repite el mismo procedimiento anterior y se hacen 2 pruebas de electrodiálisis calentando previamente las soluciones en una plancha calefactora, a las Temperaturas mostradas en la Tabla 4.
- Las condiciones óptimas de electrodiálisis son las que a la Densidad de Corriente y Temperatura escogida presentan mejores recuperaciones de NaCN y mejores depósitos del metal expresados en eficiencia de corriente.

Tabla 3. Parámetros de Densidades de Corrientes en Pruebas

Pruebas	Densidad de Corriente [A/m^2]	Corriente a Transferir [A]
1	50	1,1
2	100	2,2
3	150	3,3
4	200	4,4

Tabla 4. Parámetros de Temperaturas utilizadas Pruebas

Pruebas	Temperatura [° C]
5	35
6	45

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados comparativos en las pruebas de electrólisis y electrodiálisis de la Tabla 5 indican que la electrodiálisis pareciera dar mejores resultados en los depósitos catódicos, ya que podemos observar mejores eficiencias de corriente y además mejores capas del metal en el cátodo. Sin embargo, en el transcurso de las pruebas, se pudo apreciar que en electrodiálisis existe una pérdida de resistencia, por lo que la conductividad se ve disminuida, y por ende, el voltaje aumenta considerablemente, lo que se ve reflejado finalmente en un costo de energía, situación que por supuesto no ocurre en ausencia de membrana. Una medida para evitar el aumento de voltaje, es adicionar constantemente NaOH, de manera de mantener una conductividad constante y adecuada para el proceso.

Además podemos visualizar gráficamente en la Figura 1 el comportamiento del NaCN en el tiempo de electrólisis de ambas pruebas, por lo que se puede concluir que efectivamente el cianuro libre se puede recuperar utilizando una membrana en el proceso, a diferencia de la electrólisis convencional, donde el cianuro se destruye hasta oxidarse a cianato.

Tabla 5. Resultados Electrólisis/Electrodiálisis

	Electrólisis	Electrodiálisis
Electrodos	Acero inoxidable	Acero inoxidable
Densidad de corriente (A/m ²)	200	200
Área de depósito (m ²)	0,0209	0,0209
Masa teórica (g)	19,817	19,817
Masa real (g)	4,000	6,000
Eficiencia (%)	20,2	30,3
pH inicial	13	11
pH final	11,9	13
Temperatura de trabajo (° C)	Ambiente	Ambiente
Observaciones	Depósito parejo casi en su totalidad, capa muy fina, adherencia pero no en su totalidad. Capa de óxido en ánodo.	Depósito parejo casi en su totalidad, pocos nódulos, capa muy fina, adherencia en su totalidad.

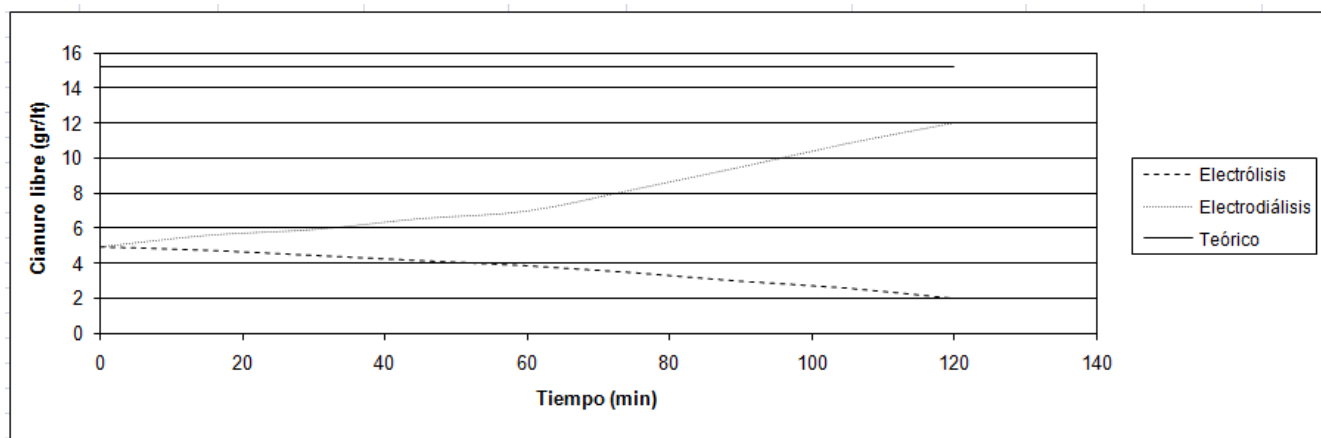


Figura 1. Comportamiento en el tiempo de Electrólisis y Electrodiálisis

Los resultados de las pruebas de Electrodiálisis variando la Densidad de Corriente y la Temperatura para encontrar las condiciones óptimas de operación en el proceso se pueden apreciar en las Tablas 6 y 7 mostradas a continuación.

Tabla 6. Resultados Pruebas Electrodiálisis variando la Densidad de Corriente

Densidad de Corriente (A/m ²)	Voltaje (V)	% Eficiencia Catódica	[g/l NaCN] recuperados	% NaCN recuperado	[g/l NaCN/ kWh]	[g/l NaCN/ g NaOH]
50	3,8	9,6	0,4	2,6	46,6	0,3
100	4,4	28,8	2,2	14,2	111,0	0,3
150	8,5	16,0	2,1	13,6	36,6	0,2
200	10,0	12,0	1,6	10,6	18,3	0,1

Tabla 7. Resultados Pruebas de Electrodiálisis variando la Temperatura

Temperatura (° C)	Voltaje (V)	% Eficiencia Catódica	[g/l NaCN] recuperados	% NaCN recuperado	[g/l NaCN / kWh]	[g/l NaCN / g NaOH]
25	4,4	28,8	2,2	14,2	111,0	0,3
35	4,3	33,6	2,3	14,9	119,7	0,4
45	3,8	38,4	2,5	16,2	146,7	1,5

- Con estos resultados fue posible identificar que a una densidad de corriente de 100 A/m² se obtiene el mejor depósito de cobre y además una mejor recuperación de NaCN.
- Cabe destacar también que aunque se consume un mayor voltaje que a una densidad de corriente menor, la recuperación es significativamente más alta, por lo que expresado en [g NaCN recuperado / kWh] también se obtiene un resultado mejor.
- Podemos concluir que a mayor temperatura obtenemos mejores resultados, sin embargo, no es posible sobrepasar los 45° C ya que las propiedades de la membrana no lo permiten.
- La pérdida de resistencia fue posible evitarla midiendo la conductividad de la solución y posteriormente con la adición constante de NaOH registrando la cantidad gastada.
- Finalmente gracias a las pruebas experimentales se determinó que las condiciones óptimas de densidad de corriente y temperatura son 100 A/m² y 45° C respectivamente, tal como lo podemos visualizar en la Figura 2.

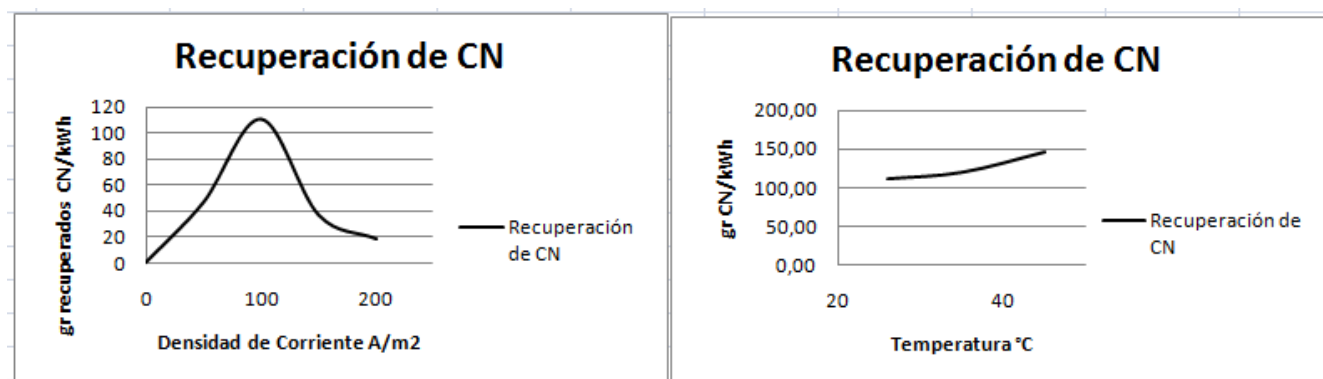


Figura 2. Recuperaciones de NaCN variando la Densidad de Corriente y Temperatura

4. CONCLUSIONES

La electrodiálisis de soluciones cianuradas es estudiada con el fin de reemplazar el proceso convencional de electrólisis para poder recuperar las cantidades utilizadas de NaCN en aquel proceso. Estas recuperaciones se pueden lograr a partir de la incorporación de una membrana catiónica a la celda electrolítica utilizada, y además variando algunos parámetros para poder obtener mejores recuperaciones.

En una primera etapa fue posible utilizar una celda piloto y adaptarla junto con una membrana catiónica para ser utilizada en electrodiálisis a partir de soluciones cianuradas.

Con la ayuda de pruebas experimentales fue posible comprobar la efectividad de la electrodiálisis frente a electrólisis, ya que se pudo obtener recuperaciones de cianuro de sodio mientras se depositaba el metal en el cátodo. La recuperación de NaCN independientemente de su concentración siempre es bienvenida en la minería, ya que a pesar de la baja concentración que se utiliza en lixiviación se necesitan realmente grandes volúmenes de este reactivo para disolver los minerales, y además su costo también es un factor considerable.

Además, fue posible encontrar las condiciones de operación que influyen directamente con las eficiencias y rendimiento del proceso de electrodiálisis, para así incorporar esta tecnología a la disolución de metales minimizando su costo y optimizando las condiciones y los resultados en el proceso.

Los resultados de las pruebas experimentales arrojan buenos resultados y ventajas de la electrodiálisis, y para obtener las mejores eficiencias o recuperaciones, es necesario realizar el proceso a condiciones cercanas a las encontradas en esta investigación (100 A/m² y 45° C). Sin embargo, no queda descartada la posibilidad de realizar otras mejoras favorables al proceso, como es jugar con la geometría de la celda, el tiempo de vida útil de la membrana, etc.

Por otro lado, es necesario realizar un estudio económico acerca del proceso, para ver qué tan atractivo es, evaluando los costos que implican en electrólisis la adición de membrana, adición de NaOH y el incremento de energía, para así finalmente incorporar esta tecnología a la lixiviación de metales.

REFERENCIAS

1. Domic E.; Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones, 2002, Editado por Andrés Impresores Ltda. 1° ed. Santiago, Chile.
2. Marsden J.; House C. "The Chemistry of gold extraction", 2006, Editado por Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. 2° ed. Littleton, Colorado, USA.
3. Farrel S.; Hesketh R.; Stewart C. "Exploring the potential of electro dialysis", 2003, Membranes in ChE Education, Rowan University, Glassboro NJ, 08028.
4. "Use of Cyanide in the Gold Industry", International Cyanide Management Institute, Washington DC, USA, 2006.