

SIMULACIÓN DE LA PRODUCCIÓN Y REMEDIACIÓN DE AGUAS PROVENIENTES DEL DRENAJE DE ROCAS ÁCIDAS (ARD)

Daniel F. Lovera Dávila, Janet Quiñones, Luis Puente Santibáñez,
Vidal Aramburú Rojas, Ricardo Rosales, Orlando Ipanaque*

Resumen

Actualmente se están desarrollando tecnologías para el tratamiento de drenajes ácidos de mina (DAM), drenaje de rocas (ARD) y otros efluentes industriales, que están causando contaminación de aguas así como de suelos.

El drenaje ácido natural es uno de los focos de contaminación ambiental de las cuencas nacionales y por ello es preciso buscar las tecnologías apropiadas para su abatimiento a las condiciones ambientales convenientes.

Las tecnologías ecológicamente racionales protegen al medio ambiente, son menos contaminantes, utilizan todos los recursos en forma más sostenible, reciclan una mayor porción de sus desechos y productos y tratan los desechos residuales en forma más aceptable que las tecnologías que han venido a sustituir.

En el presente trabajo mostramos el estudio experimental de pruebas de rocas ácidas en columnas de percolación, en el cual tratamos de reproducir lo que ocurre en las minas peruanas, esto nos lleva a simular las variables principales que están involucradas: flujos de alimentación y percolación, acidez de solución en el tiempo, contenido metálico en la solución, altura del lecho, composición mineralógica y la granulometría de las rocas ácidas.

También buscaremos la remediación de la contaminación ambiental de dichos efluentes, para ello emplearemos procesos de neutralización, precipitación química de los iones metálicos presentes, uso apropiado de floculantes; para, finalmente, tener un efluente que cumpla con los "límites máximos permisibles" internacionales.

Finalmente, se ha diseñado un modelo que describe el proceso de manera acertada, lo que implica realizar la simulación de los parámetros en otras condiciones de operación de acuerdo con el tipo de roca ácida que genera dicho drenaje.

Palabras clave: Tecnología limpia, remediación de fluentes, drenaje ácido de mina.

Abstract

Technologies for the treatment of mine acid drainages (MAD), rocks drainage (ARD), and other industrial effluents causing both water and soil contamination are nowadays being developed.

Natural acid drainage is one of the sources of environmental pollution of national basins, it is therefore necessary to search for the appropriate technologies for their submission to the convenient environmental conditions.

Reasonable, ecological technologies protect the environment, are less polluting, use all the resources in a more sustainable way, help recycle a larger amount of waste and products, and treat residual wastes in a more acceptable way than the technologies they have come to substitute.

In the present work, we show the experimental study of tests in percolation columns of acid rocks, in which we try to reproduce what happens in Peruvian mines. This leads us to the simulation of the main variables involved: percolation and feeding flows, solution's acidity in time, solution's metal content, bed's height, mineral composition and acid rocks granulometry.

We will also search the environmental remediation of such effluents, and for that purpose we will make use of neutralization processes, the chemical precipitation of the metallic ions present, and the appropriate use of flocculating agents, so that we can finally have an effluent that complies with the international regulations.

Finally, we try to show a model that describes the process in a proper way, what leads us to the simulation of parameters under different operating conditions, according to the kind of acid rock generating a given kind of drainage.

Key words: Clean technology, effluents remediation, mine acid drainage.

I. Introducción

La presencia de sulfuros en muchos estériles de mina y la consecuente formación de drenajes ácidos de mina (AMD) ha sido ampliamente reconocida como uno de los grandes problemas ambientales en muchas regiones mineras de todo el mundo (Kinney, 1964; ARC, 1969; Letterman y Misch, 1978; Kempe, 1982; Glover, 1982; Ritcey, 1986; Johnson y Thornton, 1987; Herlihy et al 1990; Short et al; 1990; Sengupta, 1993, Calvo y Pérez, 1994, entre otros). La necesidad de prevenir la formación de AMD ha provocado el desarrollo de numerosas investigaciones sobre los mecanismos de oxidación y su prevención (Singer y Stumm, 1970; Kleinmann, 1981; Nordstrom, 1982; Lowson, 1982; Caruccio et al., 1989 ...). Sin embargo, a pesar de la gran variedad de estudios que existe, la oxidación de los sulfuros es compleja y sus efectos pueden variar enormemente entre distintos lugares y condiciones, por lo que la gestión adecuada de los AMD

requiere la comprensión de los diversos procesos que controlan las variaciones espaciotemporales de su calidad.

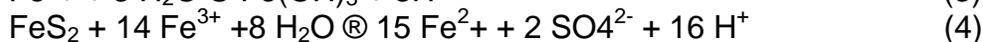
En el contexto histórico podemos ver que en el Perú se realizó las primeras experiencias en América sobre procesos hidrometalúrgicos del tratamiento de aguas de mina en 1637 con Alonso de Barba para extraer cobre metálico.

La compleja minería peruana presenta una mineralización polimetálica en las que destaca una serie de sulfuros metálicos, incluyendo los minerales piríticos, los cuales expuestos al aire son oxidados, produciendo el drenaje de aguas de mina ácidos.

En 1929, la Cerro de Pasco Corporation inició la construcción del túnel Kingsmill, que se concluyó en 1934, con objeto de recoger las aguas ácidas producidas por las labores mineras del distrito de Morococha, a modo de drenaje. Tiene una longitud aproximada de 11.5 kilómetros. Centromin realizó los estudios de impacto ambiental y propuso el tratamiento de las aguas ácidas del túnel Kingsmill, utilizando la tecnología más adecuada para obtener una calidad de agua que pueda descargarse en el río Yauli en épocas de lluvias y derivarla a la cuenca del río Blanco, en época de estiaje.

Las aguas ácidas se generan cuando las aguas neutras entran en contacto con material piritoso, produciéndose agua que posee niveles altos de acidez y que es dañino para el ser humano y el ambiente.

Kleinmann et al., en 1981 propusieron las reacciones de la oxidación geoquímica para la pirita tal como se muestran a continuación:



Toda la pirita se oxida según la reacción (1) y si el pH se reduce a menos de 5 se produce el ion férrico (ecuación 2). Estas dos reacciones son aceleradas por catálisis bacterial.

Bajo condiciones de pH puede precipitarse el ion férrico bajo la forma de hidróxido férrico (ecuación 3). El ion férrico es un poderoso oxidante y puede oxidar la pirita en ausencia de aire, resultando la generación de más ácido y ion ferroso (ecuación 4).

Betournay et al. mencionan que los relaves del procesamiento de depósitos de metales básicos y preciosos, rocas del sistema de tajo abierto y rocas de desecho, contienen frecuentemente cantidades significativas de minerales sulfurosos tales

como pirita (FeS) y la pirrotita (FeS₂). También pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros sulfuros tales como la calcopirita (CuFeS₂), arsenopirita (FeAsS), galena (PbS) y esfalerita (ZnS), dependiendo del proceso de extracción y la naturaleza de la mineralización del depósito. La reacción de estos sulfuros con agua y oxígeno para producir DAM, ocurre de acuerdo a la reacción generalizada:

Sulfuro metálico + agua + oxígeno = metal soluble + sulfato + H⁺ en agua

Reduciendo la cantidad de oxígeno y/o de agua disponible. Los sulfuros pueden también contener otros cationes (Hg, Sb, Mo, Co, Cd) y aniones (PO₄⁻², AsO₄⁻², Cl⁻¹). Una solución DAM típica podría contener 2500 mg/l de sulfato, con varias concentraciones de un amplio rango de otros elementos. La composición del DAM será específica del emplazamiento. La velocidad de la producción de ácido depende de factores tales como temperatura, el pH, y la fuerza electromotriz de la solución en contacto, así como de la mineralogía, el área superficial de la partícula de sulfuro y la actividad biológica.

Termodinámica de la formación del DAM

En el diagrama de Pourbaix observamos que el S-2 de la pirita se encuentra en un pH básico (14 - 16) y el Potencial E(v) (-1.0 a -1.5) para estar estable, ahora si incrementamos su potencial de oxidación hasta 1.0 manteniendo su pH o disminuyendo hasta 4 formaremos SO₄⁻² (de FeS₂ a FeSO₄)



El Fe⁺² (FeSO₄) que se encuentra en un pH ácido, incrementando su potencial de oxidación de [-0.4 a 1.6] para obtener Fe⁺³ Fe(OH)₃.



Modelamiento del fenómeno de percolación

Aplicamos como base la mecánica del medio continuo para mezclas. Las leyes básicas de conservación que forman el núcleo de la teoría de transporte de mezclas fueron establecidos por Truesdell (1957) y generalizadas más tarde por Kelly (1964), trabajos posteriores de Crochet y Naghdi (1966); Muller (1971); Silva Telles y Fernández (1973), Tobinaga e Freire (1980) y Massarani y Santana (1994), permitieron describir diferentes fenómenos como la difusión molecular, las reacciones químicas y el escurrimiento de fluidos en medios porosos.

Ver Figuras

Asumiendo que las partículas constituyen una matriz porosa, las ecuaciones de continuidad y de movimiento para un fluido en forma integral puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\int_{V_k} \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon \rho) dV + \int_{S_k} \rho \epsilon u \cdot n dS = 0 \quad (1)$$

$$\int_{V_k} \rho \epsilon u dV = \int_{S_k} T \cdot n dS - \int_{V_k} m^* dV + \int_{V_k} \epsilon \rho g dV \quad (2)$$

La velocidad superficial del fluido q es utilizada ampliamente en sustitución a la velocidad intersticial u .

$$q = \epsilon u \quad (3)$$

La mayoría de los problemas relativos al escurrimiento de fluidos en medios porosos puede ser resuelta a partir de la forma simplificada de la ecuación de movimiento conocida como la ecuación de Darcy:

$$-\text{grado } p - m + \rho g = 0 \quad (4)$$

$$m = \frac{\mu}{\kappa} \left[1 + \frac{c\rho\sqrt{\kappa\|q\|}}{\mu} \right] q \quad (5)$$

La ecuación de Darcy es utilizada en fluidodinámica de medios porosos. Scheidegger (1963), Bear (1972), Massarani (1999). Aplicando las ecuaciones (4) y (5) en la columna de percolación se tiene la ecuación de movimiento del líquido escurriendo en el medio poroso:

$$\frac{(z + L)\rho g}{L} = \frac{\mu}{\kappa} q(t) \quad (6)$$

Donde: $q(t)$ es la velocidad superficial del fluido

Balance de masa en la fase líquido:

$$\frac{Q}{A} - q(t) = \frac{dz}{dt} \quad (7)$$

Combinando las ecuaciones (6) y (7) obtenemos la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dz}{dt} + \alpha z = \beta \quad (8)$$

condición inicial $z(0) = z_0$

Se obtiene la relación entre el espesor del líquido y el tiempo de percolación t :

$$\alpha = \frac{\kappa \rho g}{\mu L} \quad (10) \quad \beta = \frac{Q}{A} - L\alpha \quad (11)$$

Reemplazando la ecuación (9) en la ecuación (7), se tiene la relación entre la velocidad superficial q y el tiempo de percolación:

$$q(t) = \frac{Q}{A} + \left(z_0 - \frac{\beta}{\alpha}\right) \alpha \exp(-\alpha t) \quad (12)$$

Remediación de las aguas ácidas de mina

Las opciones tecnológicas para el control de drenaje de aguas de ácidas que contienen hierro, sulfato y ácido con pH 2-3, son las siguientes:

- a) Control de la fuente de emisión: en el que se evita el contacto del mineral tanto con agua, aire o bacterias, que son los factores iniciadores del proceso.
- b) Control de los escurrimientos de agua: se analiza la hidrografía del sistema
- c) Tratamiento del efluente: se diseña un esquema de tratamiento en el cual se emplean reactivos como la cal, caliza, soda, etc. Pudiéndose procesar la recuperación de los contenidos metálicos, incorporando una planta de extracción por solventes y posterior electrodeposición como el caso del cobre.

II. Caracterización del mineral pirítico

Análisis químico

El material pirítico es de procedencia de la zona central del Perú, en donde la mineralización es básicamente polimetálica, el análisis químico de la muestra enviada al laboratorio nos indica los siguientes resultados que se muestran en la Tabla N° 1.

TABLA N° 1	
% Fe	% S
17.43	18.41

Análisis mineralógico

En cuanto a la mineralización del material pirítico podemos mencionar que del estudio por difracción de rayos X se encuentra las siguientes fases mineralógicas: en forma mayoritaria cuarzo (SiO₂), calcopirita (CuFeS₂) y pirita (FeS), en fases

menores: esfalerita y micas también se puede observar material arcilloso. Ver Figura N° 3.

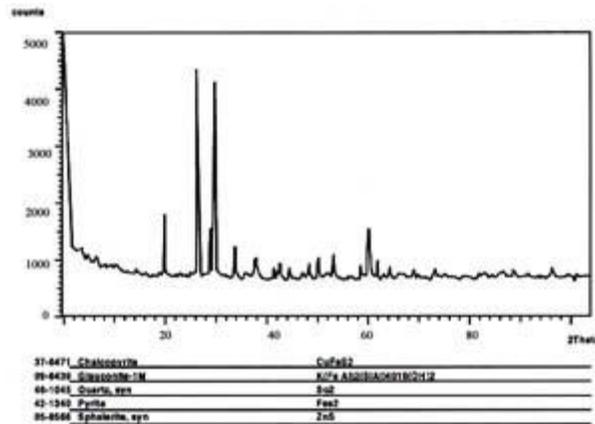


FIGURA N° 3: Difractograma de rayos X de la muestra problema

Análisis Granolumétrico

Tabla 2					
Tamaño mm	# Malla	Peso parcial (g)	% Peso	% Acumulado pasante	% Acumulado retenido
6.30	3	136.0	25.8	74.2	25.8
3.15	6	102.5	19.5	54.7	45.3
1.25	12	96.0	18.2	36.5	63.5
0.80	24	22.5	4.3	32.2	67.8
0.40	40	72.0	13.7	18.5	81.5
0.16	80	51.6	9.8	8.7	91.3
	-80	45.8	8.7		100.0
		526.4	100.0		

III. Metodología

Las pruebas experimentales se desarrollan en una columna de lixiviación en el Laboratorio de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, en la que se introduce material piritoso en un lecho de altura determinada, considerándose como una matriz sólida, por la parte superior se alimenta agua pura a un flujo determinado, por la parte inferior de la columna drena la solución de agua ácida, la cual recicla a la alimentación por un periodo de varios días, para ir sacando muestras cada tres días para hacer el respectivo análisis químico, también se debe tomar en cuenta la caracterización respectiva del material pirítico para correlacionarlo con las variables del proceso.

Variables que intervienen en el proceso

El proceso de lixiviación acuosa de minerales piríticos / sulfurados demanda unas investigaciones a nivel de laboratorio que nos permitirá la estimación de la aplicabilidad de la remediación a mayor escala. En pruebas preliminares, a nivel de laboratorio, con botellas giratorias y en columnas se consideran las siguientes variables:

- pH de mineral pirítico
- Cantidad de material arcilloso
- Distribución granulométrica
- Solución para la saturación del mineral
- Humedad retenida por el mineral
- Trituración relacionada con tiempo de extracción
- pH de solución percolada
- Flujo optimizado
- Profundidad máxima para el proceso
- Tiempo para la lixiviación acuosa
- Extracciones (recuperaciones)

V. Resultados

Determinación de flujo de riego:

Cantidad de mineral = 24.0 kg

Øcolumna = 6"

Altura columna = 26"

Área filtrante = 0.1964 ft²

Tabla N° 3		
Flujo cc/min	Flujo Gal/min	Radio de percolación Gal/hr-ft ²
3	0.0476	0.24

Los parámetros de material pirítico y del proceso de percolación en columna son los siguientes:

- Diámetro volumétrico (Dp): 0.07954 cm
- Esfericidad (f): 0.78
- Porosidad (e): 0.42
- Permeabilidad (k): 5.233x10⁻⁶ cm²
- Peso específico (r): 1.00 g/cm³
- Viscosidad (m): 0.0118 poises
- Flujo riego (Q): 3 cc /min
- Área filtrante (A): 182.462 cm²
- Altura de columna (L): 15.24 cm
- Alfa (a): 1.7127/s
- Beta (b): - 16.1020 cm/s

- Q/A: 0.016, 0.048 y 0.072 cm/s

Simulación de la velocidad superficial del fluido en la columna de percolación

Bajo las condiciones paramétricas definidas y empleando la ecuación 12 se ha simulado los perfiles de velocidad del fluido al ir pasando por el material piritoso en la columna, para distintos flujos de riego (Q/A = 0016: 0.016, 0.048 y 0.072 cm/s), y en todos los casos podemos apreciar que inicialmente hay un periodo de transición del patrón de velocidad superficial del fluido —los cinco minutos iniciales— para alcanzar uniformidad y estabilización a lo largo de todo el lecho columnar en todo el periodo del riego.

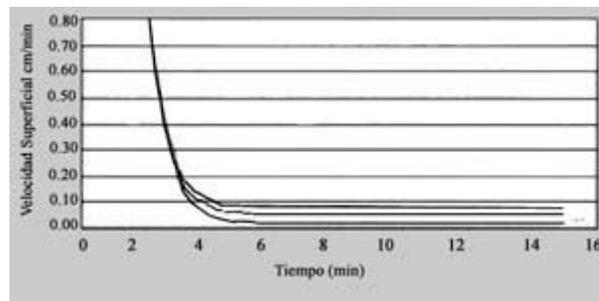


FIGURA N° 4: Perfil de velocidades del flujo dentro del techo piritoso en la columna

Variación del pH en la Solución Percolada

El monitoreo efectuado en un periodo de tiempo para el pH de la solución percolada, permite observar la acidificación del agua destilada de partida, que con el paso de los días se torna más ácido. Ver Tabla N° 4.

TABLA N° 4						
Tiempo (Días)	0	4	10	20	26	31
pH	7	6.8	6.6	6.4	6.3	6.3

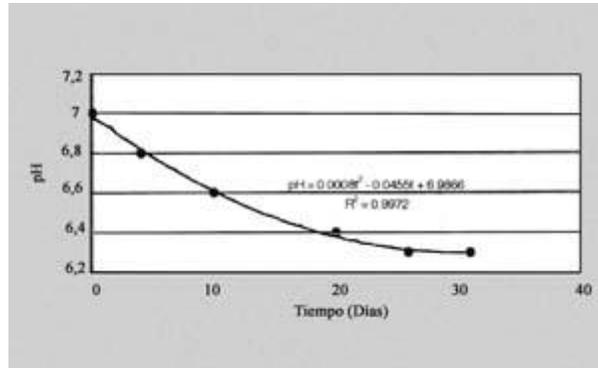


FIGURA N° 5: Perfil de caída del pH con el tiempo de percolación

Variación del sulfato en la Solución percolada

TABLA N° 5							
Tiempo Días	0	5	10	14	19	24	31
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	0	208.5	236.6	266.8	276.9	277.1	308.1

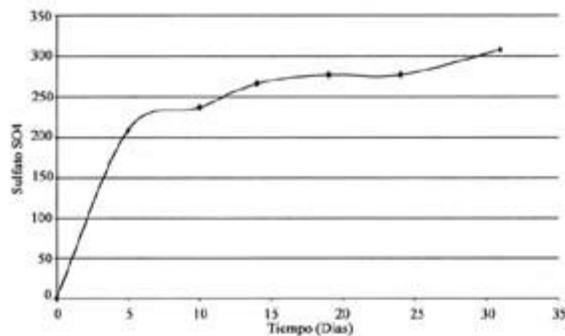


FIGURA N° 6: Curva cinética de formación de Sulfato

La curva cinética de la formación del sulfato nos permite inferir que se trata de proceso controlado por difusión a través del lecho poroso como lo podemos apreciar en la fig. N° 6 y el modelo que controla dicha cinética tendría la forma siguiente:

$$1-2/3 a -(1-a)2/3 = 2.603 * 10^{-6} t$$

Variación del ion férrico en la solución percolada

Tiempo (Días)	5	10	14	19	24	31
Fe ³⁺ (mg/l)	0.07	0.06	0.05	0.07	0.05	0.06

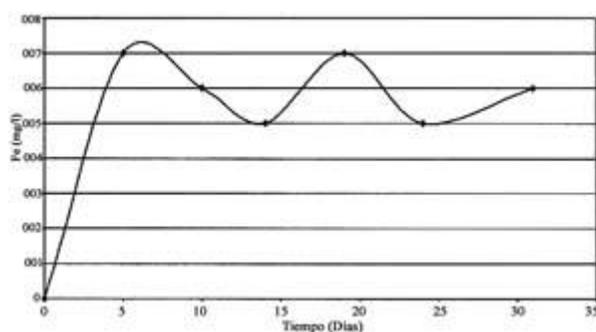


FIGURA N° 7: Variación del hierro en solución en función del tiempo

Solución ácida neutralizada

La solución colectada durante 31 días está acidificada con la presencia de iones H⁺, Fe²⁺, SO₄²⁻ y otras especies químicas. El consumo de cal para neutralizar el agua ácida está en el rango de 0.015 g/l.

Vaiable Remediada	Valor Medido
pH	7.0
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	627.3
Fe ³⁺ (mg/l)	0.05

V. Conclusiones

- Se logra reproducir a nivel de laboratorio las aguas ácidas y correlacionar las distintas variables involucradas.
- La simulación de la percolación del agua dentro la columna es controlada mediante un modelo fenomenológico.
- La remediación del agua ácida puede ser lograda mediante variadas tecnologías, la empleada en este trabajo es el empleo de cal y agitación química.
- Se abre la posibilidad de hacer estudios empleando tecnologías biohidrometalúrgicas para lograr la remediación de efluentes ácidos.

VI. Agradecimientos

Al Consejo Superior de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo financiero al proyecto N° 01601021, a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y a los miembros del equipo de Investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Massarani, G. Fluidodinámica en sistemas particulados, COPPE / Universidad Federal do Rio de Janeiro, Editora UFRJ, 1997.
2. Castro, S.H. et al. Tecnología limpia para la industria minera metalúrgica. Universidad de Concepción, Chile, 1997.
3. Bonelli, J. Aspectos fundamentales en la generación de drenaje ácido y racionalización para su control. I Simposio Nacional de Medio Ambiente y Seguridad Minera, 1997, pp. 85-89.
4. Hurtado, J. H. Biotecnologías aplicadas al drenaje ácido. I Simposio Nacional de Medio Ambiente y Seguridad Minera, 1997, pp. 98-100.
5. Betournay et al. Alternativas para el manejo de drenajes ácidos de mina. I Simposio Nacional de Medio Ambiente y Seguridad Minera, 1997, pp. 151-173.
6. Lovera et al. "Tecnologías limpias". En: Revista de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas, N° 03, 1999.

7. Agenda 21, "Transferencia Tecnológica", sección IV, capítulo 34. Cumbre de la Tierra, 1992
8. J. Y. Hu et al. "The effect of water treatment processes on the biological stability of potable water". En: Water Research, vol. 33 (11) (1999), pp. 2527-2592.
9. Fang Hua et al. "Modelling of chlorine decay in municipal water supplies". En: Water Research, vol. 33 (12) (1999), pp. 2735-2746
10. D. J. Barker et al. "A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems", En: Water Research, vol. 33 (14) (1999), pp. 3063-3082.
11. G. O. Lauquet et al. "Release of trace elements in wetlands; role of seasonal variability". En: Water Research, vol. 35 (4) (2001), pp. 943-952.
12. T. A. Elmitwalli et al. "Biodegradability and change of physical characteristics of particles during anaerobic digestion of domestic sewage". En: Water Research, vol. 35 (5) (2001), pp. 1311-1317.
13. J. Gregor. "Arsenic removal during conventional aluminum - based drinking-water treatment". En: Water Research, vol. 35 (7) (2001), pp. 1659-1664, Elsevier Science.
14. Guo, "Ultrafiltration behavior of major ions (Na, Ca, Mg, F, Cl and SO₄) in natural waters". En: Water Research, vol. 35 (6) (2001), pp. 1500-1508.
15. U. B. Ogutveren et al. "Removal of cyanide by anodic oxidation for waste water treatment". En: Water Research, vol. 33 (8) (1999), pp. 1851-1856, Elsevier Science.
16. S. R. Ahmad. "Monitoring of water quality using fluorescence technique prospect of on-line process control". En: Water Research, vol. 33 (9) (1999), pp. 2069-2074, Elsevier Science.